

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-505841

(P2000-505841A)

(43)公表日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51)Int.Cl.

C 09 B 29/08

A 61 K 7/13

識別記号

F I

マーク (参考)

C 09 B 29/08

A

A 61 K 7/13

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 72 頁)

(21)出願番号 特願平11-523337  
(86) (22)出願日 平成10年10月7日(1998.10.7)  
(85)翻訳文提出日 平成11年6月17日(1999.6.17)  
(86)国際出願番号 PCT/FR98/02145  
(87)国際公開番号 WO99/20235  
(87)国際公開日 平成11年4月29日(1999.4.29)  
(31)優先権主張番号 97/13240  
(32)優先日 平成9年10月22日(1997.10.22)  
(33)優先権主張国 フランス (FR)

(71)出願人 ロレアル  
フランス国 75008 パリ リュ ロワイ  
ヤル 14  
(72)発明者 ロンドー, クリストフィーヌ  
フランス国 78500 サルトルヴィル リ  
ュ ドゥ ヴェルダン 10 ピス  
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外1名)

最終頁に続く

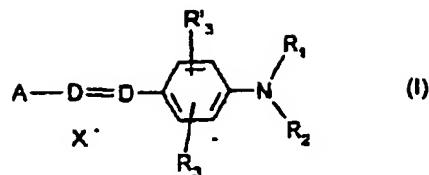
(54)【発明の名称】 ケラチン繊維を染色するための組成物、および該組成物を用いた染色方法

(57)【要約】

本発明は、染色に適した媒体中に、少なくとも1つの適当に選択されたカチオン直接染料と、少なくとも1つのニトロベンゼン直接染料とを含有する、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、たとえば髪の染色用組成物、並びに、該組成物を用いる染色方法に関する。

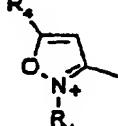
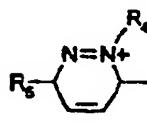
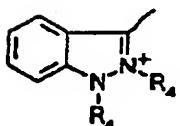
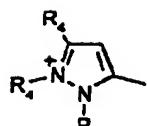
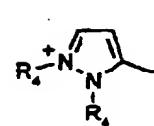
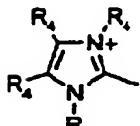
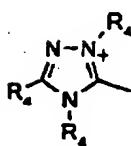
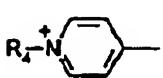
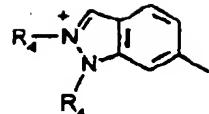
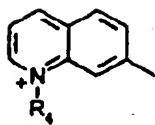
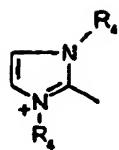
【特許請求の範囲】

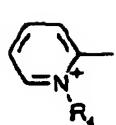
1. - a) 以下の式 (I) の化合物：



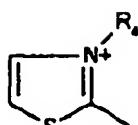
[式中、

- Dは、窒素原子または-CH基を示し、
- R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同一または異なってもよく、水素原子；-CN、-OH、または-NH<sub>2</sub>基で置換されてもよいC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基を示し；または、ベゼン環の炭素原子とともに、1以上のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基で置換されてもよい、任意に酸素または窒素含有のヘテロ環を形成し；4' -アミノフェニル基を示し、
- R<sub>3</sub>およびR'3は、同一または異なってもよく、水素原子、または、塩素、臭素、ヨウ素、およびフッ素から選択されたハロゲン原子、または、シアノ、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、またはアセチルオキシ基を示し、
- X<sup>-</sup>は、好ましくはクロリド、メチル=スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、
- Aは、以下のA 1からA 19の構造から選択された基を示し、

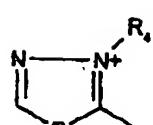




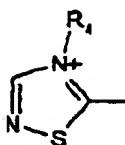
A<sub>13</sub>



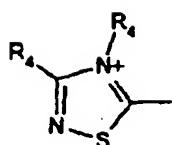
A<sub>14</sub>



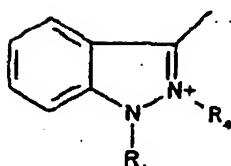
A<sub>15</sub>



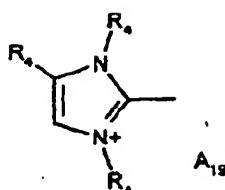
A<sub>16</sub>



A<sub>17</sub>



A<sub>18</sub>

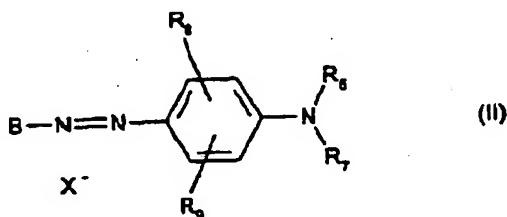


A<sub>19</sub>

および

(式中、R<sub>4</sub>は、ヒドロキシル基で置換されてもよいC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し、R<sub>5</sub>は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ基を示し、ただし、Dが—CHの場合、AがA<sub>4</sub>またはA<sub>13</sub>の場合、およびR<sub>3</sub>がアルコキシ基以外の場合、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同時に水素原子を示すことが無い) ] ;

b) 以下の式 (II) の化合物 :



[式中、

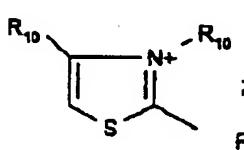
- R<sub>6</sub>は、水素原子またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し、
- R<sub>7</sub>は、水素原子、—CN基でまたはアミノ基で置換されてもよいアルキル基、4'—アミノフェニル基を示し、または、R<sub>6</sub>とともに、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキ

ル基で置換されてもよい、任意に酸素及び／または窒素含有のヘテロ環を形成し

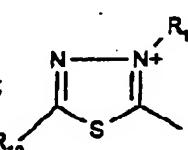
—  $R_8$ および $R_9$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素、 $C_1-C_4$ アルキルまたは $C_1-C_4$ アルコキシ基、または $-CN$ 基を示し、

—  $X^-$ は、好ましくはクロリド、メチル=スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、

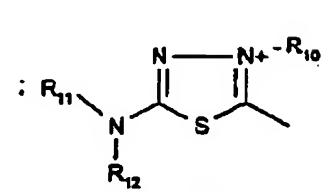
— Bは、以下のB 1からB 6の構造から選択された基を示し、



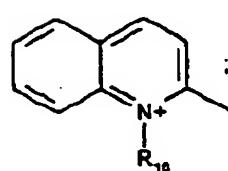
B1



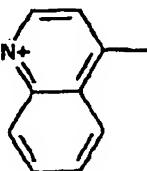
B2



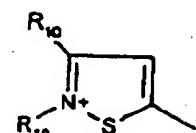
B3



B4



B5

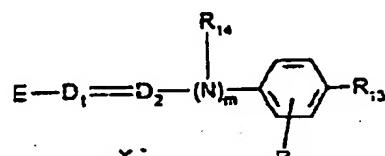


B6

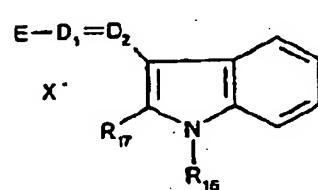
及び

(式中、 $R_{10}$ は、 $C_1-C_4$ アルキル基を示し、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、同一でも異なっていてもよく、水素原子または $C_1-C_4$ アルキル基を示す) ] ;

c) 以下の式 (III) および (III') の化合物 :



(III)



(III')

[式中、

—  $R_{13}$ は、水素原子、 $C_1-C_4$ アルコキシ基、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、およびフッ素、またはアミノ基を示し、

—  $R_{14}$ は、水素原子、 $C_1-C_4$ アルキル基、または、ベンゼン環の炭素原子とともに、1以上の $C_1-C_4$ アルキル基で置換されてもよい、および／または任意に酸素含有の、ヘテロ環を形成し、

—  $R_{15}$ は、水素原子、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素を示し、

—  $R_{16}$ および $R_{17}$ は、同一または異なってもよく、水素原子または $C_1-C_4$ アルキル基を示し、

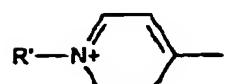
—  $D_1$ および $D_2$ は、同一または異なってもよく、窒素原子または $-CH$ 基を示し、

—  $m=0$ または1、

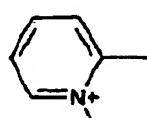
—  $R_{13}$ が無置換アミノ基を示す場合、 $D_1$ および $D_2$ は、同時に $-CH$ 基を示し、 $m=0$ であると理解され、

—  $X^-$ は、好ましくはクロリド、メチル=スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、

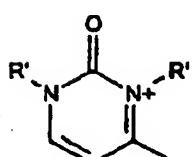
— Eは、以下のE 1からB 8の構造から選択された基を示し、



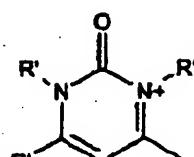
E1



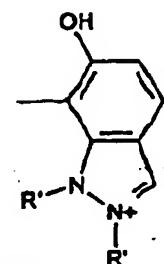
E2



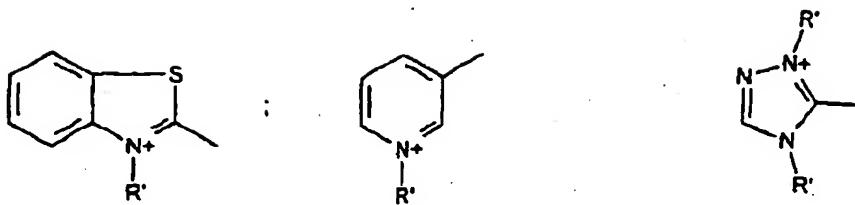
E3



E4



E5



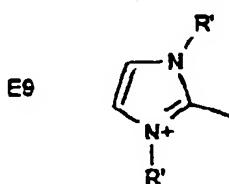
E6

E7

E8

及び

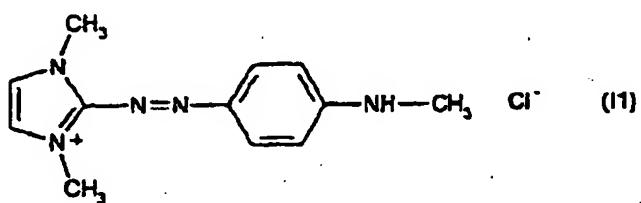
(式中、R'は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し；m=0の場合およびD<sub>1</sub>が窒素原子を示す場合、Eはまた以下のE 9の構造の基を示し。)



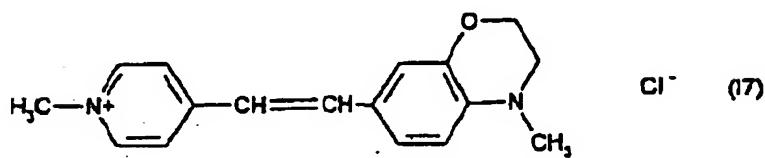
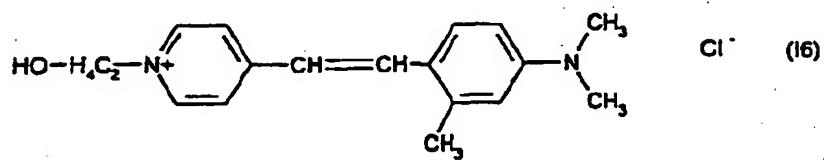
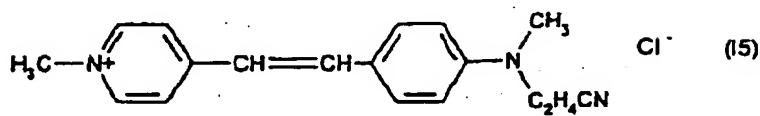
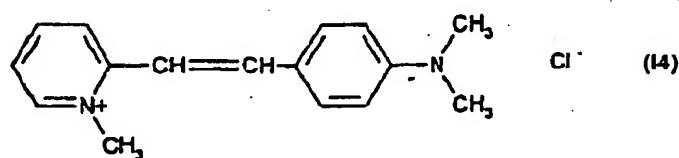
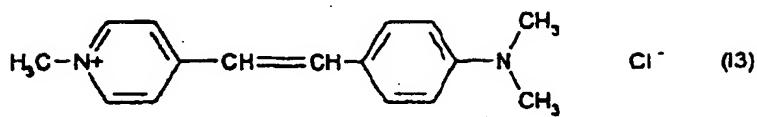
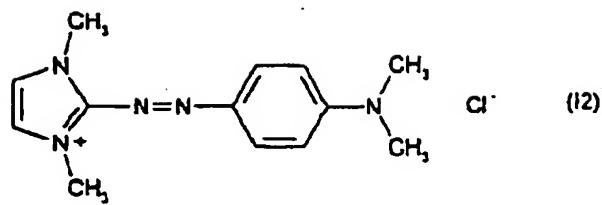
E9

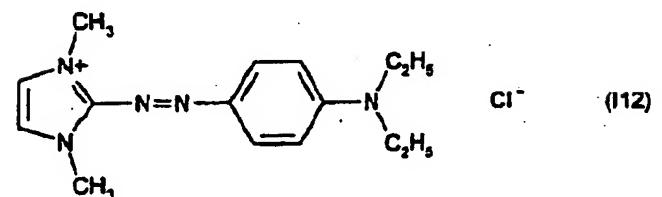
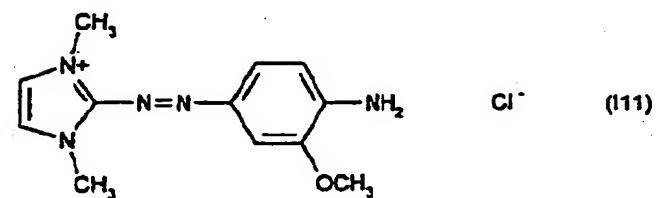
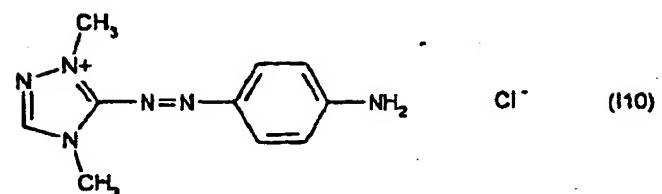
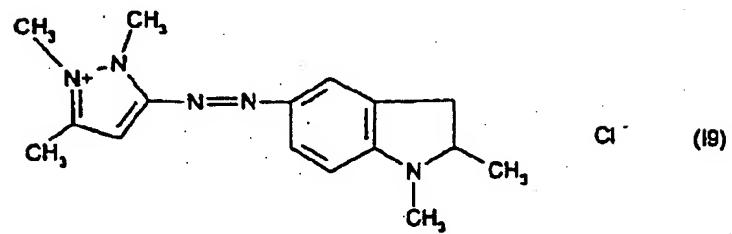
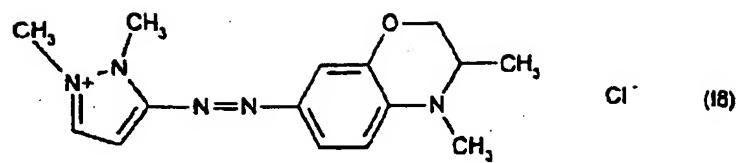
式中、R'はC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示す)】；  
から選択された少なくとも1つのカチオン直接染料、  
および、  
—少なくとも1つのニトロベンゼン直接染料を、染色に適当な媒体中に含有することを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、たとえば髪を染色するための、使用時調製の組成物。

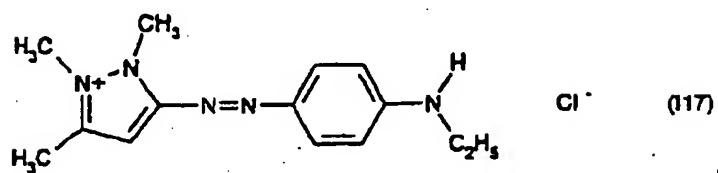
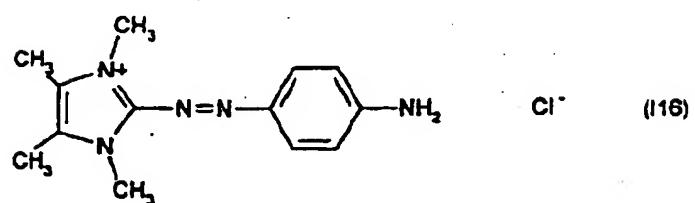
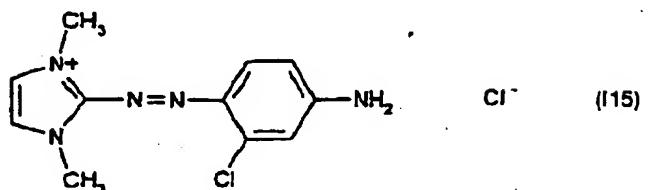
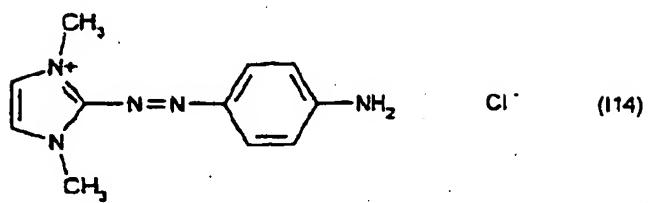
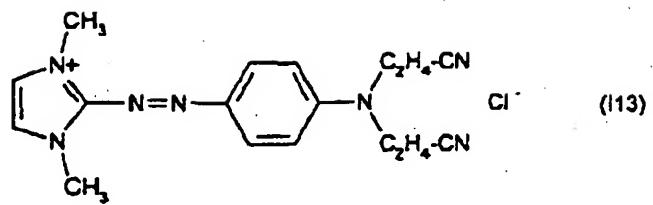
2. 式(I)のカチオン直接染料が、以下の構造(I1)から(I52)：

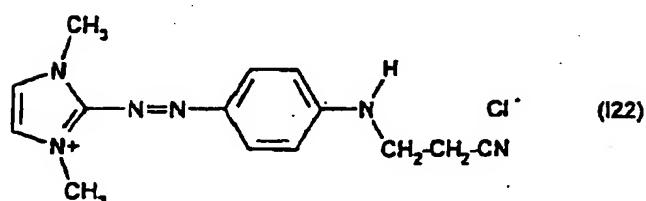
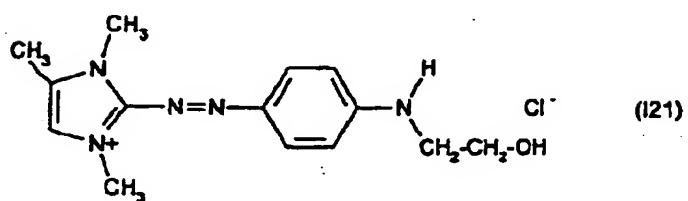
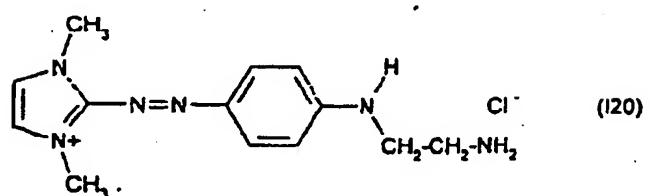
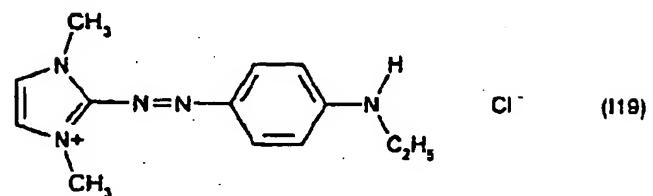
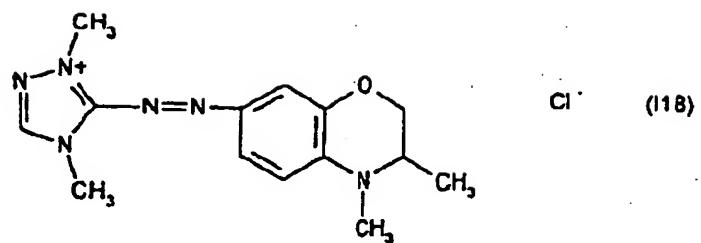


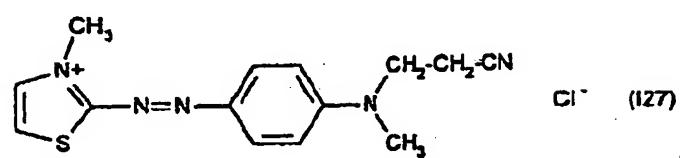
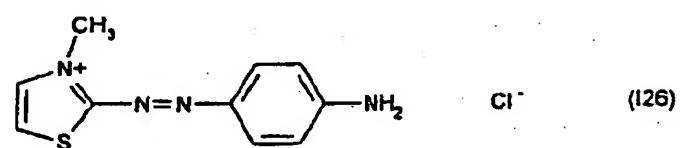
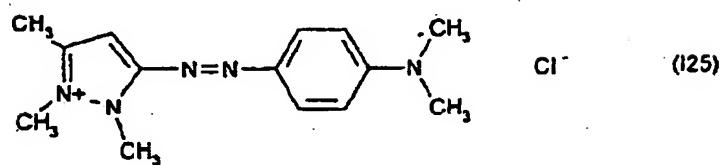
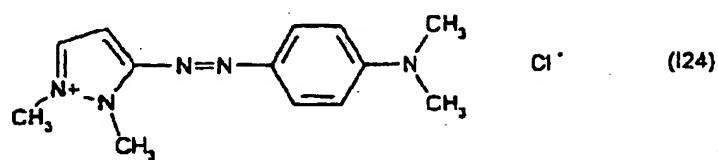
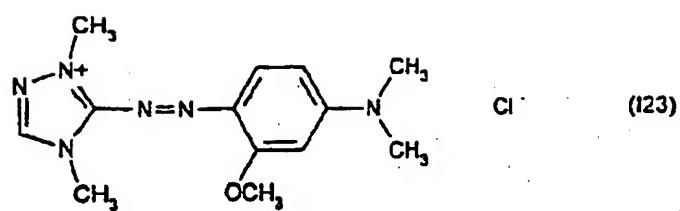
(I1)

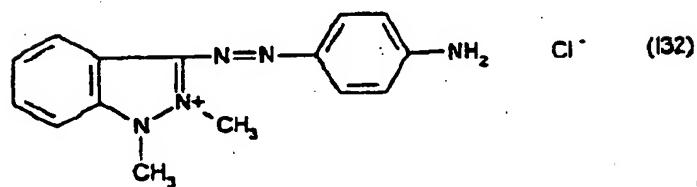
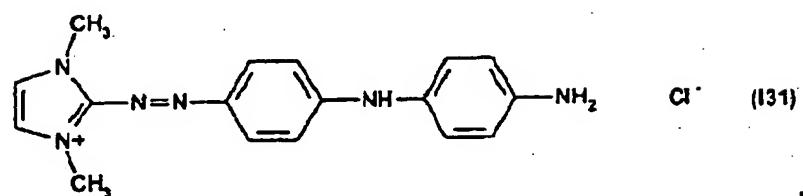
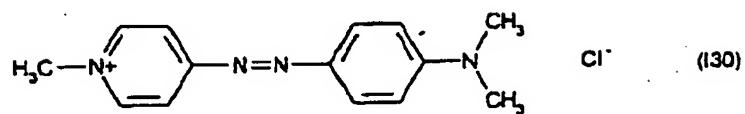
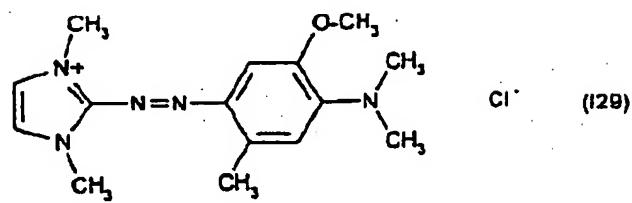
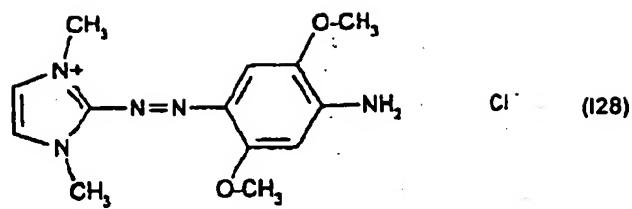


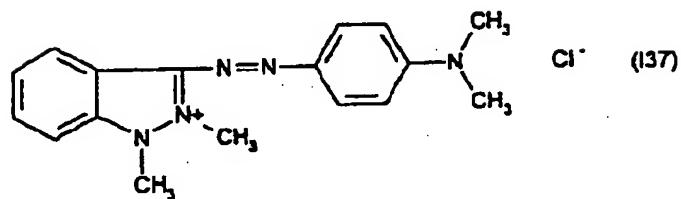
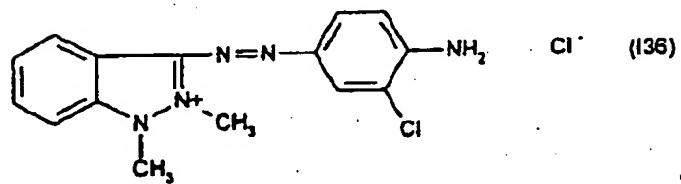
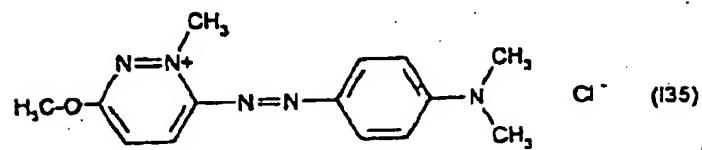
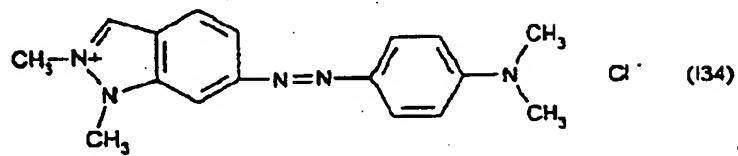
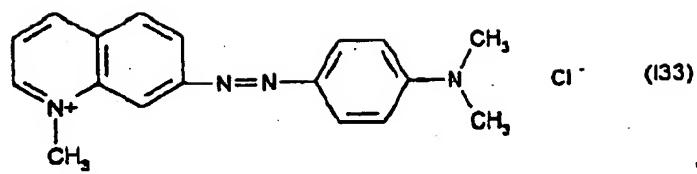


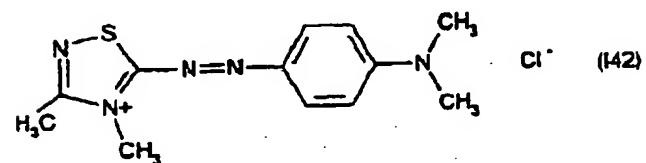
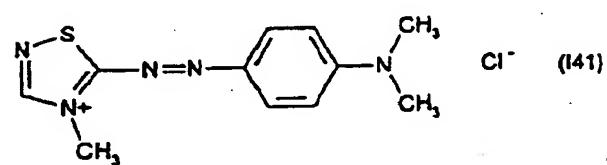
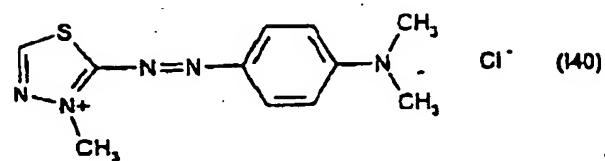
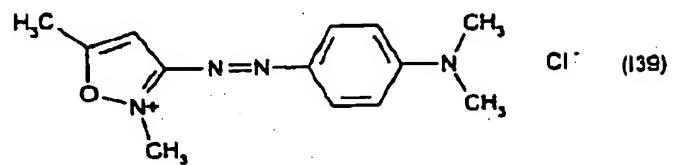
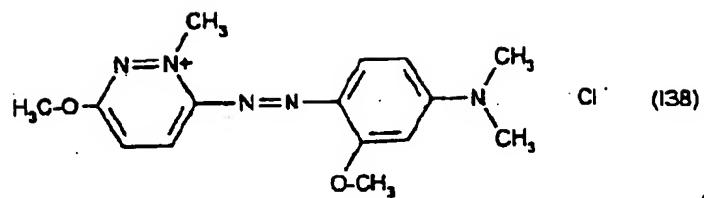


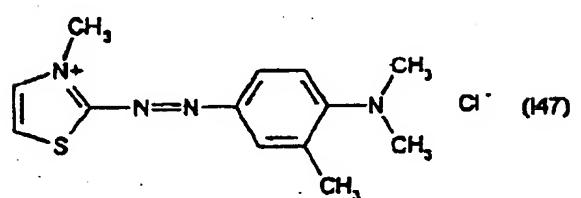
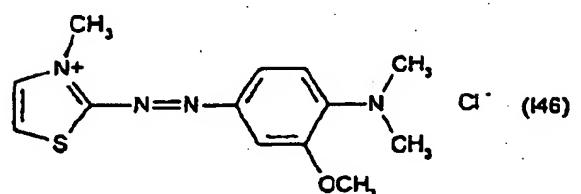
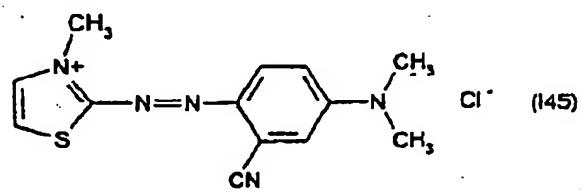
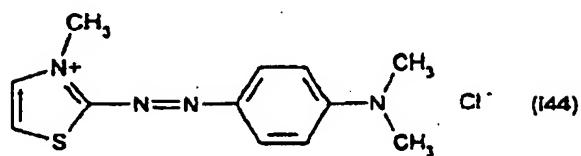
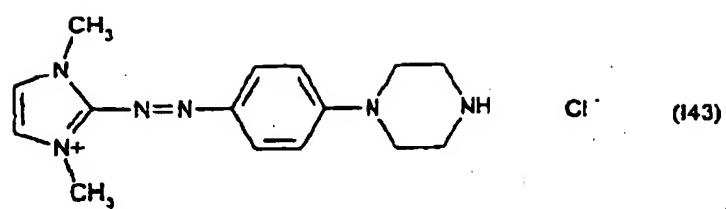


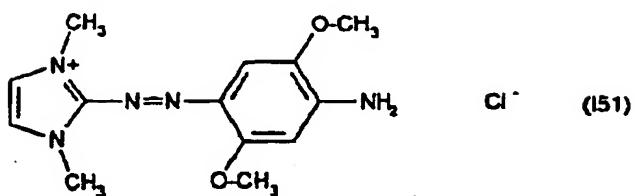
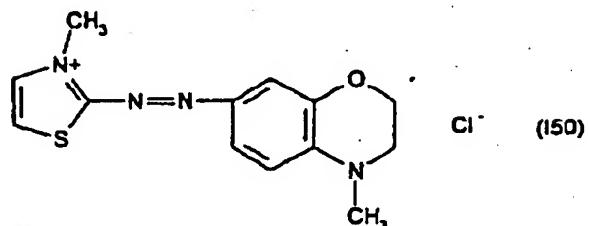
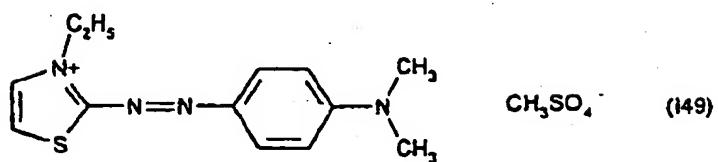
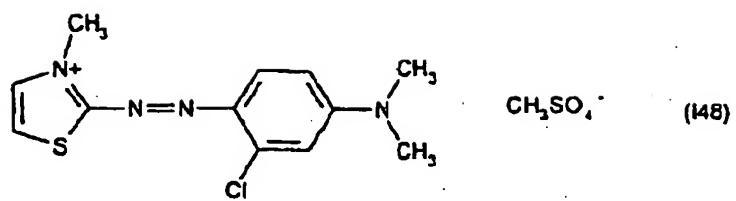




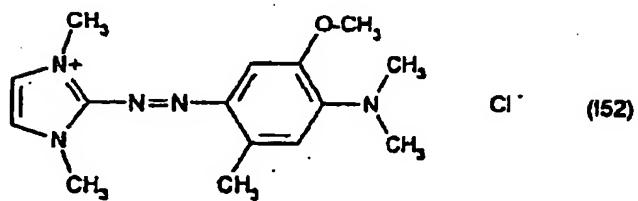






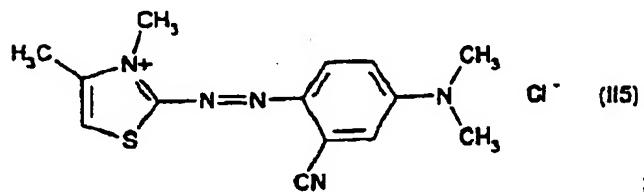
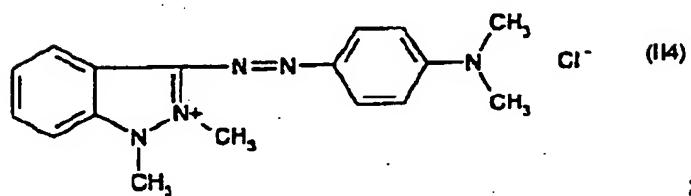
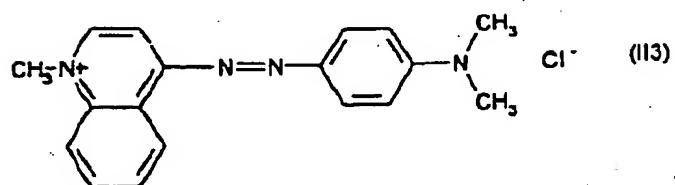
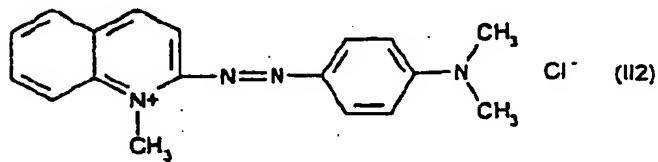
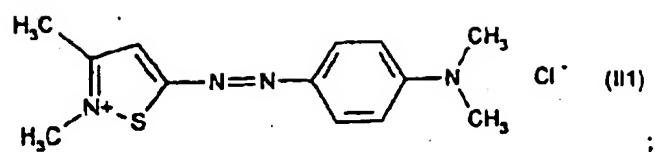


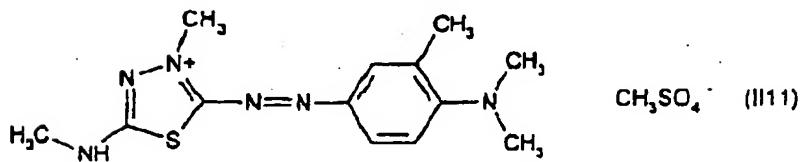
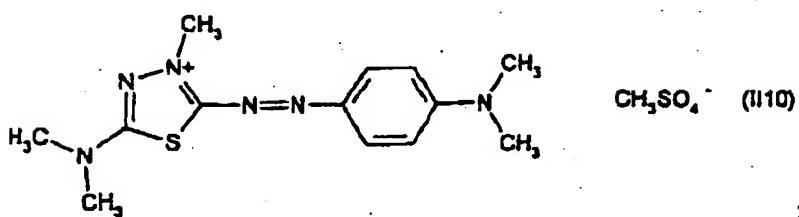
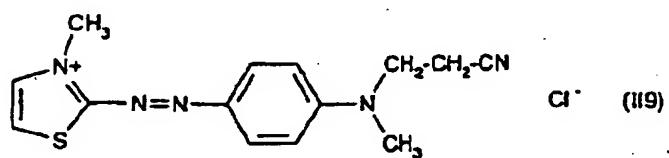
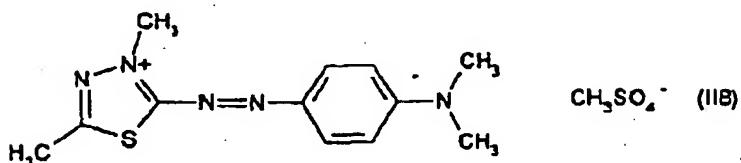
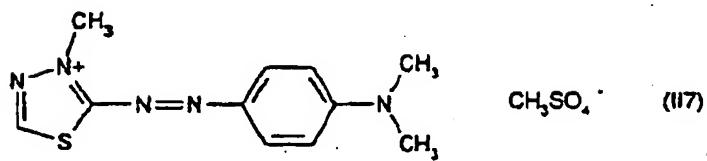
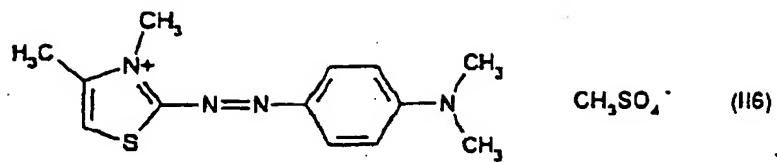
および



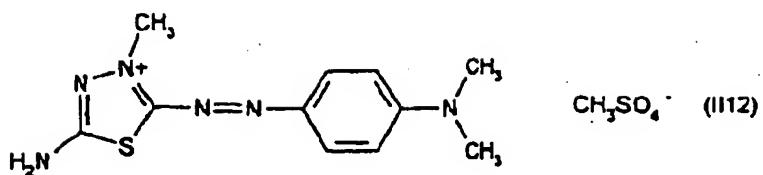
から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. 式(II)のカチオン直接染料が、以下の構造(III1)から(III12)：



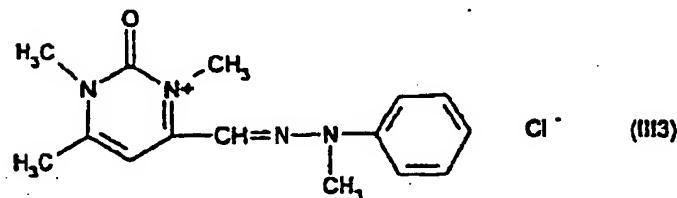
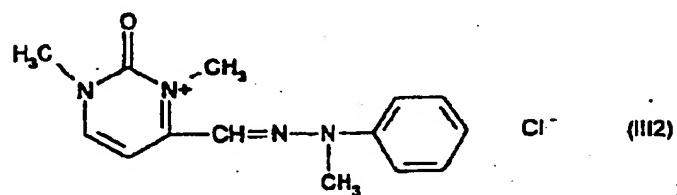
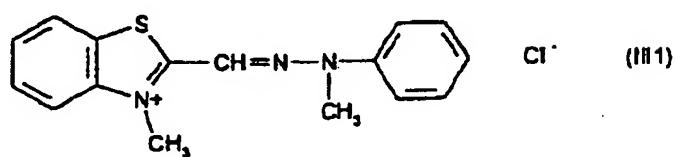


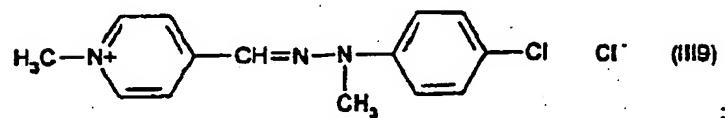
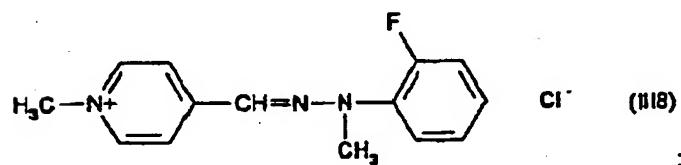
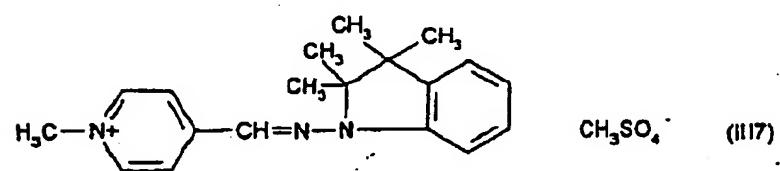
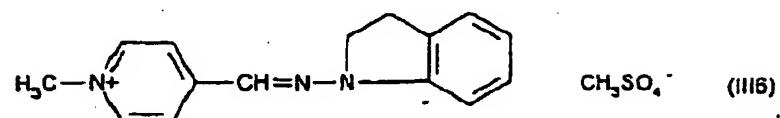
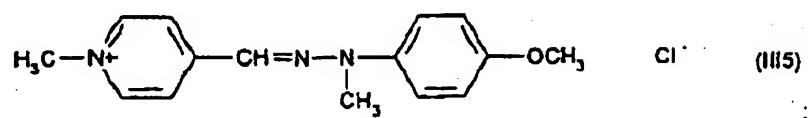
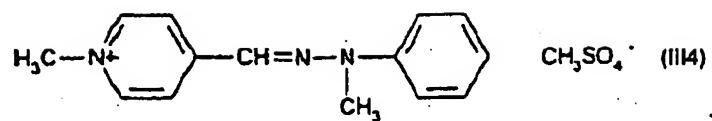
及び

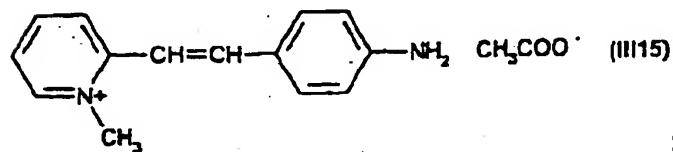
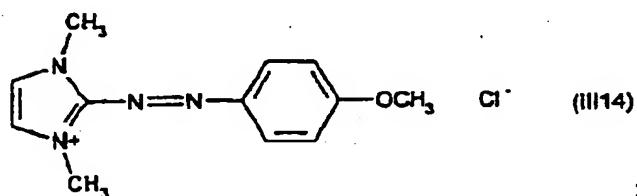
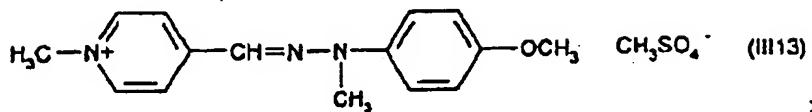
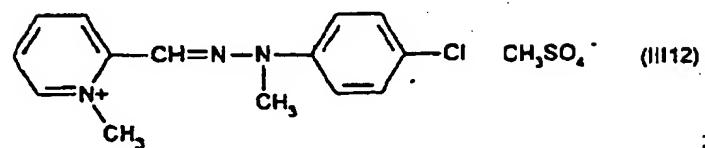
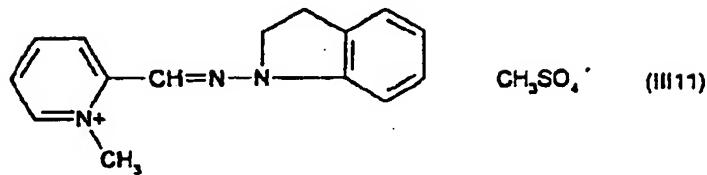
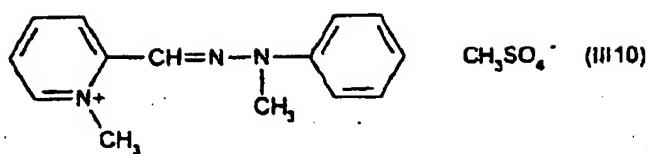


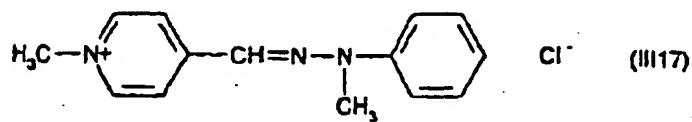
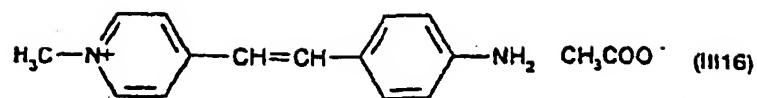
から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

4. 式 (III) のカチオン直接染料が、以下の構造 (III1) から (III18)  
) :

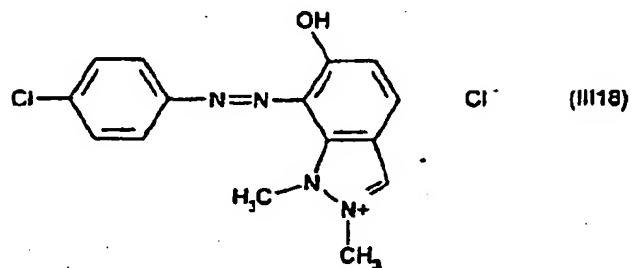






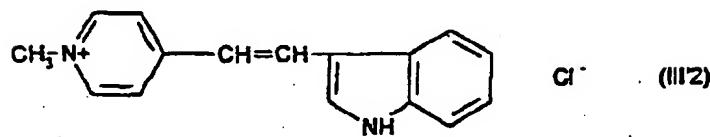
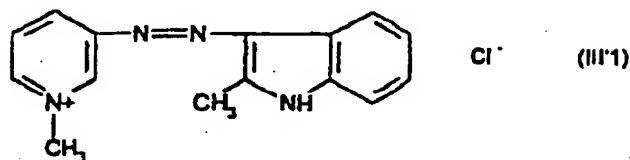


及び

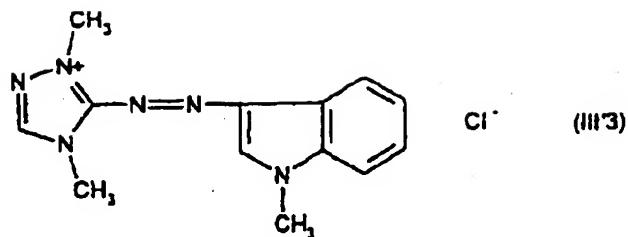


から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

5. 式 (III') のカチオン直接染料が、以下の構造 (III' 1) から (II I' 3) :



および

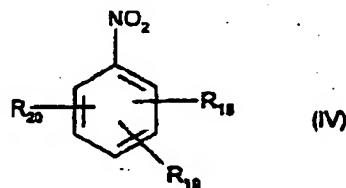


に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

6. カチオニン直接染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.001重量%ないし10重量%存在することを特徴とする、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

7. カチオニン直接染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.05重量%ないし5重量%存在することを特徴とする、請求項6に記載の組成物。

8. ニトロベンゼン直接染料が、以下の式(IV)の化合物：



(式中、

— R<sub>18</sub>は、アミノ基；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル、C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アミノアルキル、モノ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキル、ジ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキル、またはウレイド(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキルまたはアリール基、1以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミノまたはジ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキルアミノ基でアリール環が置換されたアリール基で、モノまたはジ置換されたアミノ基を示し、

— R<sub>19</sub>は、水素原子；アミノ基；ヒドロキシル基；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ基；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基；C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルコキシ基；C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルコキシ基；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アミノアルコキシ基；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>モ

ドロキシアルキル、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル、 $C_1-C_4$ アミノアルキル、モノ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ( $C_1-C_4$ )アルキル、ジ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ( $C_1-C_4$ )アルキル、またはウレイド( $C_1-C_4$ )アルキルまたはアリール基、1以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミノまたはジ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ基でアリール環が置換されたアリール基で、モノまたはジ置換されたアミノ基を示し、

—  $R_{20}$ は、水素またはハロゲン原子、 $C_1-C_4$ アルキル基またはニトロ基を示す)

から選択されることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

9. 式(IV)のニトロベンゼン染料が、

- 2-アミノ-4-メチル-5-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 4-N-( $\beta$ -ウレイドエチル)アミノニトロベンゼン、
- 4-(N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-1-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 2-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-5-メチルニトロベンゼン、
- 5-クロロ-3-N-(エチル)アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン
- 5-アミノ-3-クロロ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-N-( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル)アミノ-5-N, N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 5-ヒドロキシ-2-N-( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル)アミノニトロベンゼン、
- 1, 3-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-4-クロロ-6-ニトロベンゼン、
- 2, 4-ジアミノニトロベンゼン、

- 3, 4-ジアミノニトロベンゼン、
- 2, 5-ジアミノニトロベンゼン、
- 3-アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、

- 4-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 5-アミノ-2-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 4-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 5-アミノ-2-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベ  
ンゼン、
- 2, 5-N, N' - ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒド  
ロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N- (メチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル)  
アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-5- (N-メチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチ  
ル) アミノニトロベンゼン、
- 2, 5-N, N' - ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼ  
ン、
- 3-メトキシ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン  
、
- 2-N- (メチル) アミノ-4- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベン  
ゼン、
- 2-アミノ-3-メチルニトロベンゼン、

- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-4-クロロ-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、

- 2-アミノ-4-メチル-5-N- (メチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-メトキシニトロベンゼン
- 2-アミノ-5- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 3-アミノ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 3- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-4- $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピルオキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5- $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピルオキシニトロベンゼン、
- 2-ヒドロキシ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-4-メチル-5-アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-4-イソプロピル-5-N- (メチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-5- (N-メチル-N- $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピル) -アミノニトロベンゼン、
- 3-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、

— 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-アミノ-4-メチル-5-ヒドロキシニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-アミノ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-メトキシニトロベンゼン、

— 2-N- (メチル) アミノ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4-N, N- (ジメチル) アミノニトロベンゼン、  
— 3-アミノ-4-N- ( $\beta$ -アミノユチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) -アミノニトロベンゼン、  
— 3- $\beta$ -アミノエチルオキシ-4-アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- (メチル) アミノ-5- (N- $\delta$ -アミノ-n-ブチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\gamma$ -アミノ-n-プロピル) アミノ-5-N, N- (ジメチル) アミノニトロベンゼン、  
— 3-メトキシ-4-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-アミノニトロベンゼン、  
— 2-アミノ-4-クロロ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4-メトキシニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
— 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) ア

ミノニトロベンゼン、

- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
- 3- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ-4-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-アミノエチルオキシニトロベンゼン、
- 3-ヒドロキシ-4-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、

ニトロベンゼン、

- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2- { [2-ヒドロキシ-3-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-6-ニトロ] ベンジルオキシ} エチルアミン、および
- 2- { [2-ヒドロキシ-3-N- ( $\beta$ -ヒドロキシプロピル) アミノ-6-ニトロ] ベンジルオキシ} エチルアミン

から選択されることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

10. 式(IV)のニトロベンゼン染料が、

- 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 4-N- ( $\beta$ -ウレイドエチル) アミノニトロベンゼン、
- 4- (N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-1-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-メチルニトロベンゼン、
- 5-クロロ-3-N- (エチル) アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン
- 5-アミノ-3-クロロ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) -アミノニトロベンゼン、
- 5-ヒドロキシ-2-N- ( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル) アミノニトロベン

ゼン、

- 1, 3-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-クロロ-6-ニトロベンゼン、
- 3, 4-ジアミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N, N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 2-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-5-N, N-ビス(β-ヒドロ

ロ

キシエチル)アミノニトロベンゼン、

- 2-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-5-アミノニトロベンゼン、
- 2-N-(β-アミノエチル)アミノ-4-メトキシニトロベンゼン、および
- 2-N-(β-アミノエチル)アミノ-5-β-ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン

から選択されることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

11. ニトロベンゼン染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.0005重量%ないし1.5重量%存在することを特徴とする、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

12. ニトロベンゼン染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.005重量%ないし1.0重量%存在することを特徴とする、請求項11に記載の組成物。

13. パラーフェニレンジアミン、パラーアミノフェノール、オルトーフェニレンジアミン、およびヘテロ環ベースから選択される、1以上の酸化ベース

、および／または、メターフェニレンジアミン、メターアミノフェノール、メタージフェノール、ヘテロ環カプラー、たとえば、インドール誘導体、インドリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズモルホリン誘導体、セサモール誘導体、ピリジン、ピリミジン、およびピラゾール誘導体、およびこれらの酸との付加塩から選択される1以上のカップラーを含有することを特徴とする、請求項1ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

14. 酸化ベースが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.0005重量%ないし1.2重量%存在し、カプラーが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.0001重量%ないし1.0重量%存在することを特徴とする、請求項13に記載の組成物。

15. 酸化ベースが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.005重量%ないし8重量%存在し、カプラーが、使用時調製の染色組成物の全重

量に対して、0.005重量%ないし5重量%存在することを特徴とする、請求項14に記載の組成物。

16. 酸との付加塩が塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、酒石酸塩、乳酸塩および酢酸塩から選択されることを特徴とする請求項13ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

17. 少なくとも1つの酸化剤を含有することを特徴とする請求項13ないし16のいずれか1項に記載の組成物。

18. 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、臭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸塩および過硫酸塩のごとき過酸塩、および酵素から選択されることを特徴とする請求項17に記載の組成物。

19. 酵素がペルオキシダーゼおよび2電子オキシドレダクターから選択されることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

20. 2電子オキシドレダクターが、ピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、ラクタートオキシダーゼ、ビルバートオキシダーゼ、およびウリカーゼから選択されることを特徴とする請求項19に記載の組成物。

21. 2電子オキシドレダクターゼが、動物、微生物学的、またはバイオロジカル起源のウリカーゼから選択されることを特徴とする請求項19または20に記載の組成物。

22. 2電子オキシドレダクターゼが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.01重量%ないし20重量%存在することを特徴とする、請求項19ないし21のいずれか1項に記載の組成物。

23. 2電子オキシドレダクターゼが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.1重量%ないし5重量%存在することを特徴とする、請求項22に記載の組成物。

24. 尿酸およびその塩から選択された、前記2電子オキシドレダクターゼ用ドナー（または基質）を含有することを特徴とする、請求項21ないし23のいずれか1項に記載の組成物。

25. 染色に適した媒体は、水、または、水と少なくとも1つの有機溶媒

との混合物からなることを特徴とする、請求項1ないし24のいずれか1項に記載の組成物。

26. pHが5から11までの間であることを特徴とする、請求項1ないし25のいずれか1項に記載の組成物。

27. 少なくとも1つの、請求項1ないし26のいずれか1項に定義した使用時調製の染色組成物を、所望の着色を生じるのに十分な時間、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、たとえば髪に適用することを特徴とするケラチン繊維を染色する方法。

28. 一方で、少なくとも1つの、請求項1ないし7のいずれか1項に定義したカチオン直接染料と、少なくとも1つのニトロベンゼン直接染料と、少なくとも1つの酸化ベース、および/または少なくとも1つのカプラーを、染色に適した媒体中に含有する組成物（A）と、他方で、少なくとも1つの酸化剤を、染色に適した媒体中に含有する組成物（B）とを、別々に保存し、次いで、これらを共に、使用時に、ケラチン繊維に混合物を適用する前に、混合することからなる、前段階工程を含むことを特徴とする、請求項27に記載の方法。

29. 第1の区画が請求項28で定義した組成物（A）を含有し、および  
第2区画が請求項28で定義した組成物（B）を含有する多区画染色デバイスま  
たは「キット」。

【発明の詳細な説明】

ケラチン繊維を染色するための組成物、および該組成物を用いた染色方法

本発明は、染色に適した媒体中に、少なくとも1つの適当に選択されたカチオン直接染料と、少なくとも1つのニトロベンゼン直接染料とを含有する、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、たとえば髪の染色用組成物、並びに、該組成物を用いる染色方法に関する。

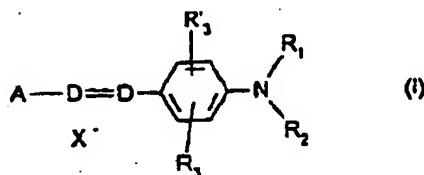
直接染料、特にニトロベンゼン直接染料を含有する染色組成物を用いて、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することは良く知られている。しかしながら、直接染料は、染色組成物に組み入れられた場合、特にシャンプーに対して不十分な耐久力を有する着色性を導く欠点を有している。

本出願人は、少なくとも1つの適当に選択されたカチオン直接染料と、少なくとも1つのニトロベンゼン直接染料とを組み合わせることによって、髪が受ける可能性のある種々の攻撃要因に良好な耐性を示す、強力で非選択的な着色性に導くことの可能な新規な染料を得ることが可能であることを見い出した。

本発見が本発明の基礎となるものである。

本発明の第1の主題は、したがって、

— a) 以下の式(I)の化合物：

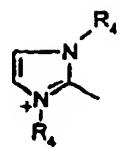


【式中、

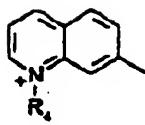
- Dは、窒素原子または—CH基を示し、
- R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同一または異なってもよく、水素原子；—CN、—OH、または—NH<sub>2</sub>基で置換されてもよいC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し；または、ベンゼ

ン環の炭素原子とともに、1以上のC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基で置換されてもよい、任意に酸素または窒素含有のヘテロ環を形成し；4'—アミノフェニル基を示し、

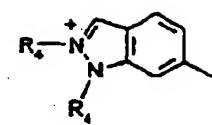
- $R_3$  および  $R'_3$  は、同一または異なってもよく、水素原子、または、塩素、臭素、ヨウ素、およびフッ素から選択されたハロゲン原子、または、シアノ、 $C_1-C_4$  アルコキシ、またはアセチルオキシ基を示し、
- $X^-$  は、好ましくはクロリド、メチル=スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、
- 'A' は、以下の A 1 から A 1 9 の構造から選択された基を示し、



A<sub>1</sub>



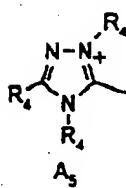
A<sub>2</sub>



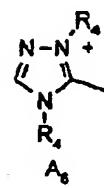
A<sub>3</sub>



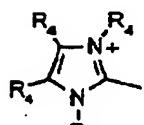
A<sub>4</sub>



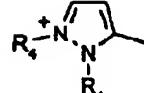
A<sub>5</sub>



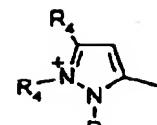
A<sub>6</sub>



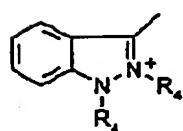
A<sub>7</sub>



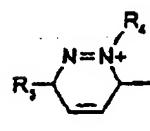
A<sub>8</sub>



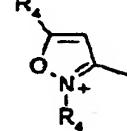
A<sub>9</sub>



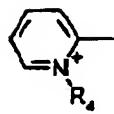
A<sub>10</sub>



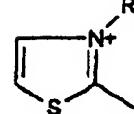
A<sub>11</sub>



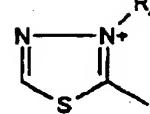
A<sub>12</sub>



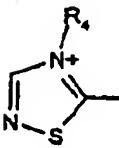
A<sub>13</sub>



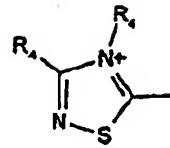
A<sub>14</sub>



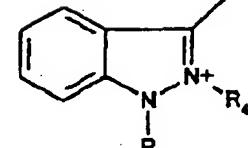
A<sub>15</sub>



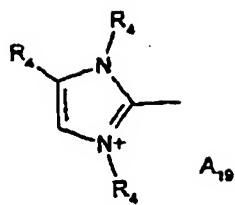
A<sub>16</sub>



A<sub>17</sub>



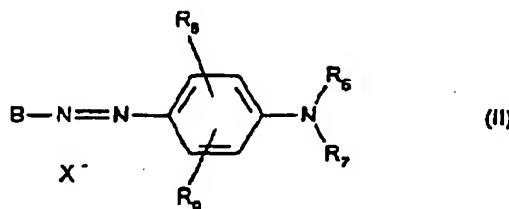
A<sub>18</sub>



および

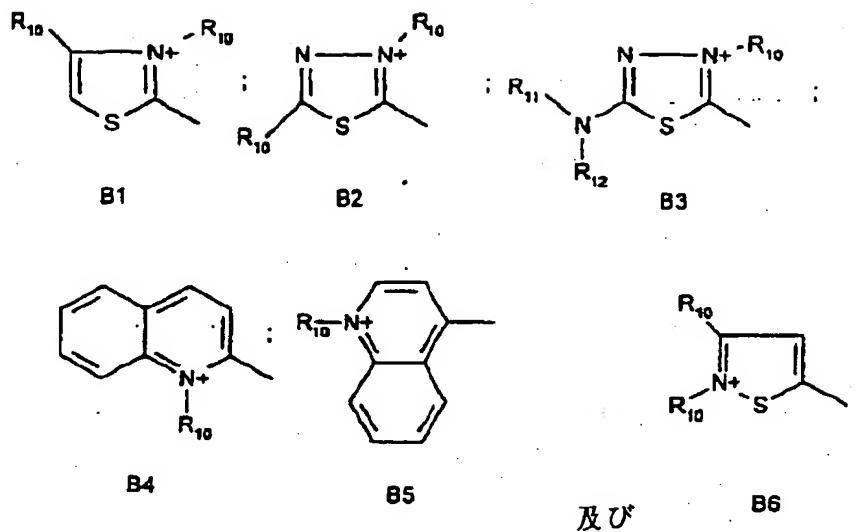
(式中、R<sub>4</sub>は、ヒドロキシル基で置換されてもよいC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し、R<sub>5</sub>は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ基を示し、ただし、Dが—CHの場合、AがA<sub>4</sub>またはA<sub>13</sub>の場合、およびR<sub>3</sub>がアルコキシ基以外の場合、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同時に水素原子を示すことが無い) ] ;

b) 以下の式 (II) の化合物 :



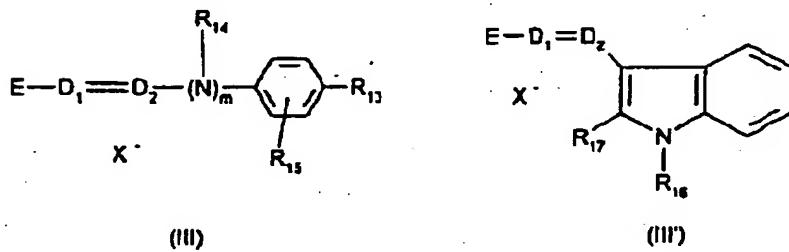
[式中、

- R<sub>6</sub>は、水素原子またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し、
- R<sub>7</sub>は、水素原子、—CN基でまたはアミノ基で置換されてもよいアルキル基、4'—アミノフェニル基を示し、または、R<sub>6</sub>とともに、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基で置換されてもよい、任意に酸素及び/または窒素含有のヘテロ環を形成し、
- R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ基、または—CN基を示し、
- X<sup>-</sup>は、好ましくはクロリド、メチル=スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、
- Bは、以下のB 1からB 6の構造から選択された基を示し、



(式中、R<sub>10</sub>は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、同一でも異なるついててもよく、水素原子またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示す) ] ;

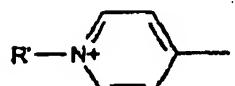
c) 以下の式 (III) および (III') の化合物 :



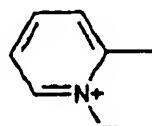
[式中、

- R<sub>13</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ基、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、およびフッ素、またはアミノ基を示し、
- R<sub>14</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、または、ベンゼン環の炭素原子とともに、1以上のC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基で置換されてもよい、および/または任意に酸素含有の、ヘテロ環を形成し、
- R<sub>15</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素を示し、
- R<sub>16</sub>およびR<sub>17</sub>は、同一または異なるてもよく、水素原子またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示し、

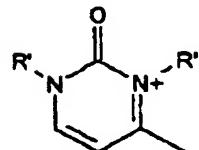
- $D_1$  および  $D_2$  は、同一または異なってもよく、窒素原子または-CH基を示し、
- $m = 0$  または 1、
- $R_{13}$  が無置換アミノ基を示す場合、 $D_1$  および  $D_2$  は、同時に-CH基を示し、 $m = 0$  であると理解され、
- $X^-$  は、好ましくはクロリド、メチル=スルファートおよびアセタートから選択されたアニオンを示し、
- E は、以下の E 1 から B 8 の構造から選択された基を示し、



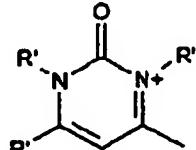
E1



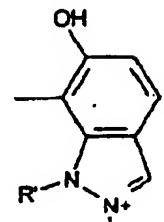
E2



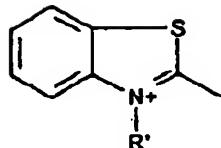
E3



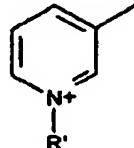
E4



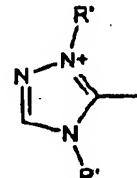
E5



E6



E7

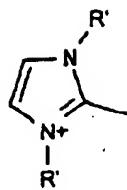


E8

及び

(式中、 $R'$  は、 $C_1-C_4$  アルキル基を示し； $m = 0$  の場合および  $D_1$  が窒素原子を示す場合、E はまた以下の E 9 の構造の基を示し、

E9



式中、R'はC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基を示す)】;

から選択された少なくとも1つのカチオン直接染料、

および、

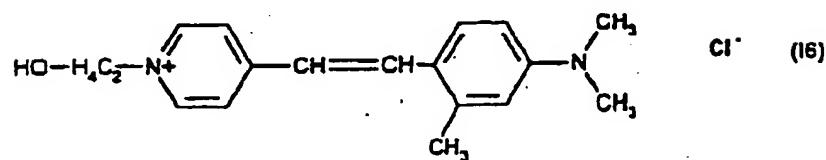
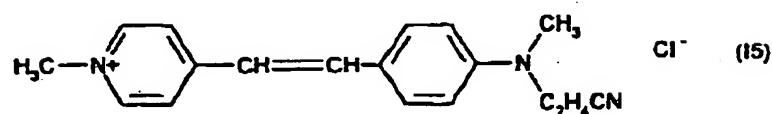
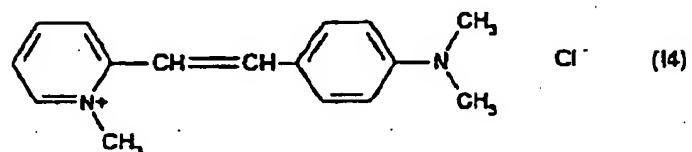
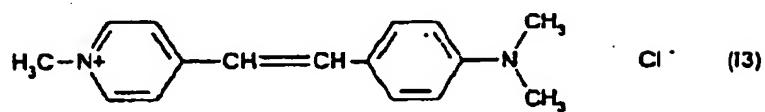
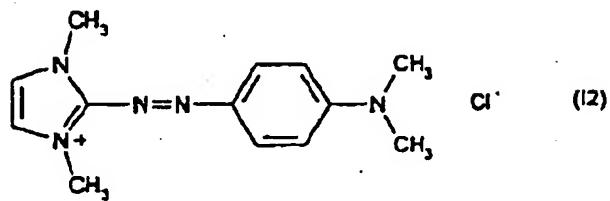
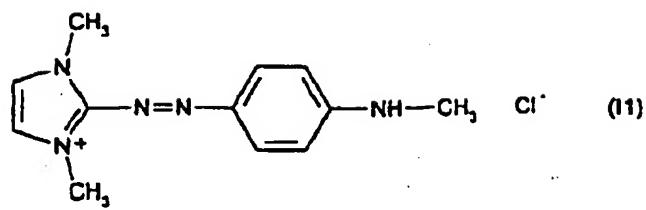
—少なくとも1つのニトロベンゼン直接染料を、染色に適當な媒体中に含有することを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、たとえば髪を染色するための、使用時調製の組成物である。

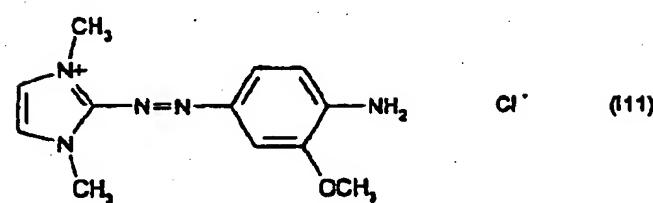
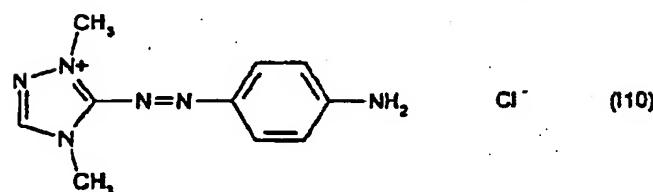
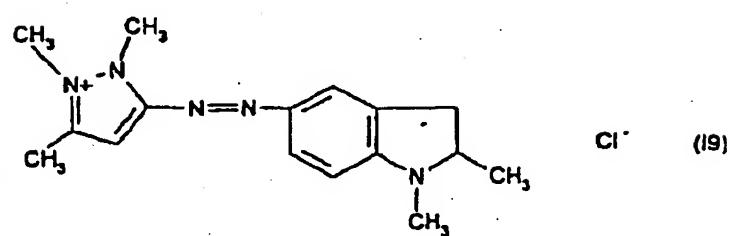
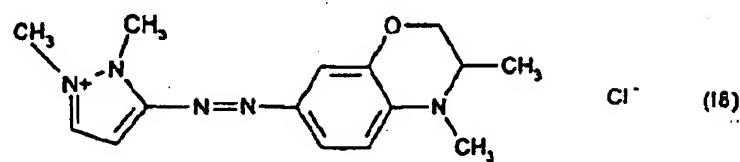
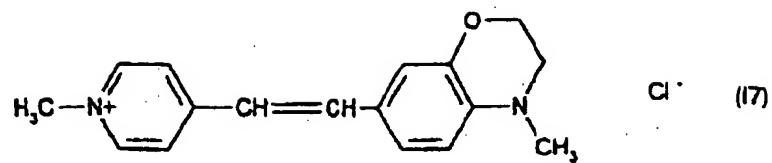
本発明による使用時調製の染色組成物は、低い選択性と、環境剤、たとえば、光および悪天候に対してと、髪が受ける可能性のある種々のトリートメント(洗浄、バーマ)および汗に対しての双方への優れた耐性とを示す、強力な染色着色性を導くものである。

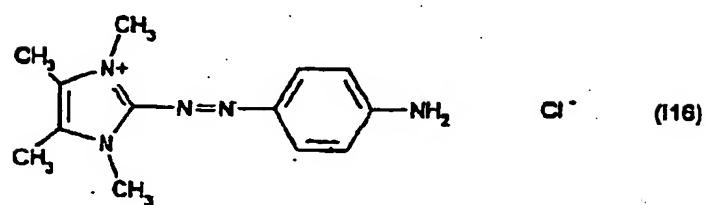
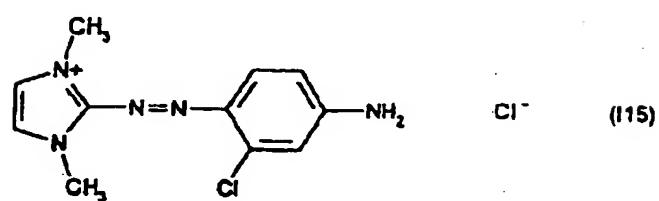
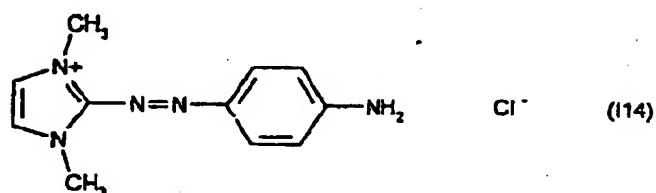
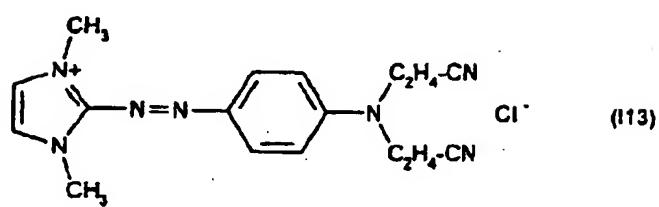
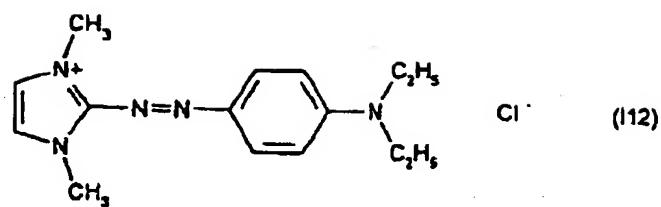
本発明の主題はまた、該使用時調製の染色組成物をもつてケラチン繊維を染色するための方法である。

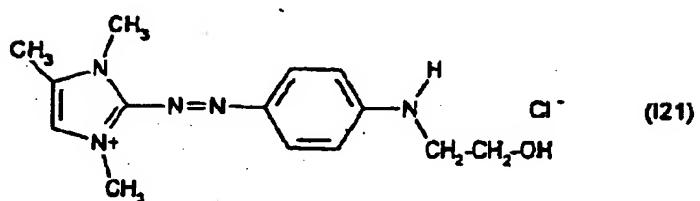
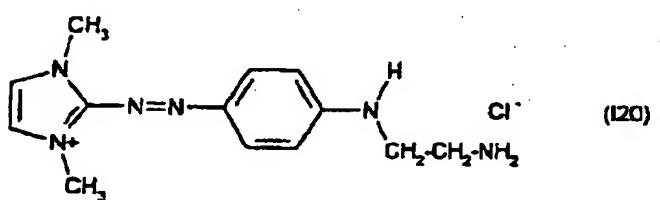
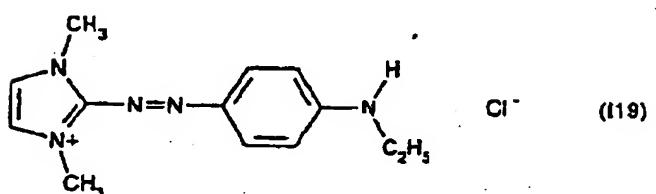
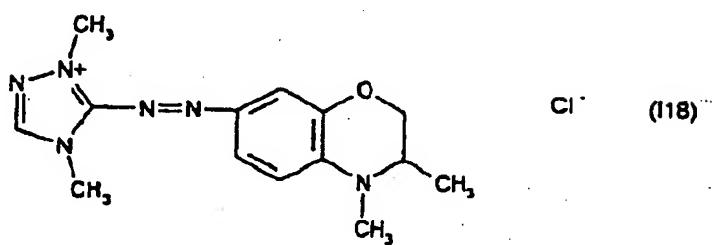
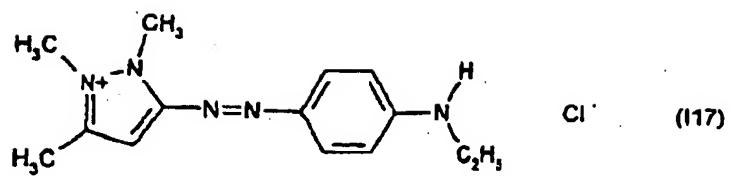
本発明による使用時調製の染色組成物に使用可能な式(I)、(II)、(I II)、および(III')のカチオン直接染料は、公知の化合物であり、たとえば特許出願: WO 95/01772、WO 95/15144、及びEP-A-0, 714, 954に記載されている。

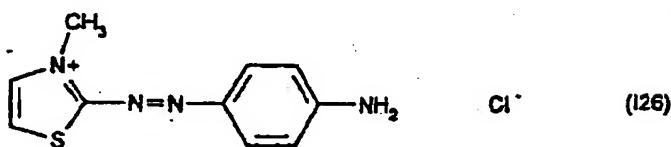
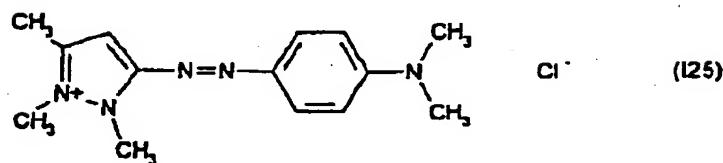
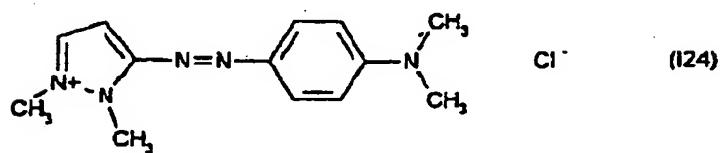
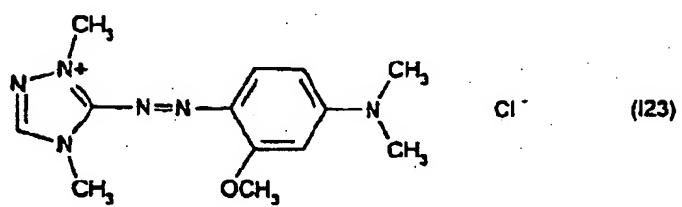
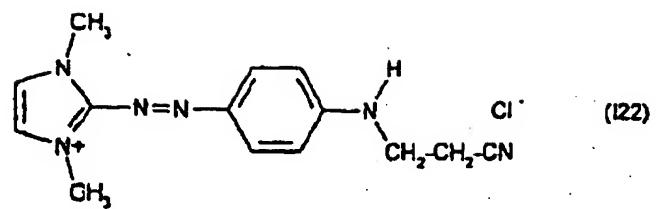
本発明による使用時調製の染色組成物に使用可能な式(I)のカチオン直接染料としては、特に以下の構造(I1)から(I52)に相当する化合物が挙げられる:

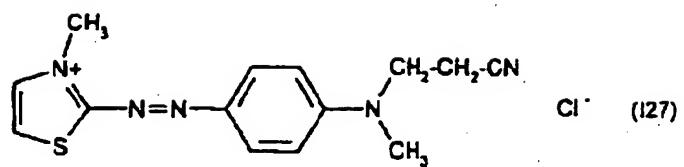




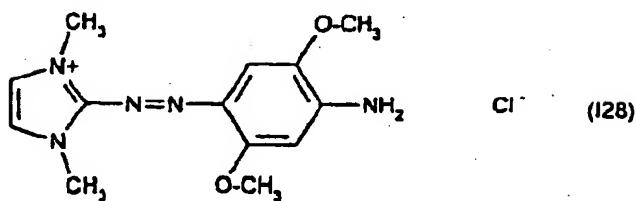




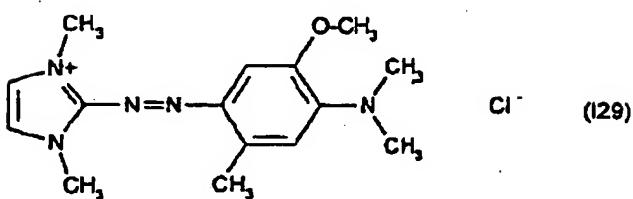




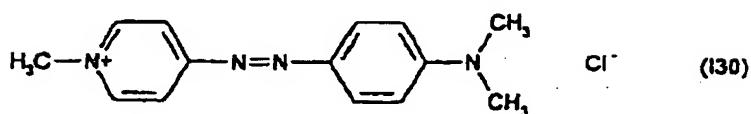
$\text{Cl}^-$  (I27)



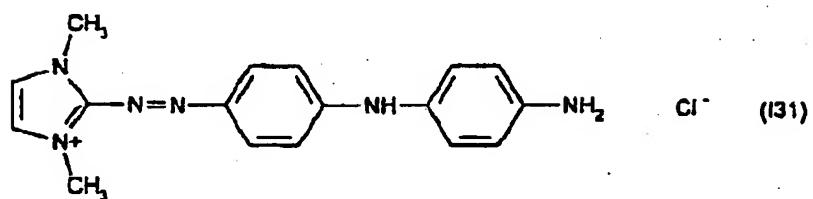
$\text{Cl}^-$  (I28)



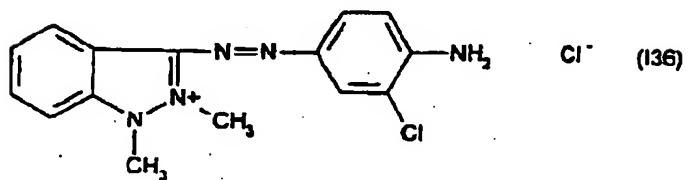
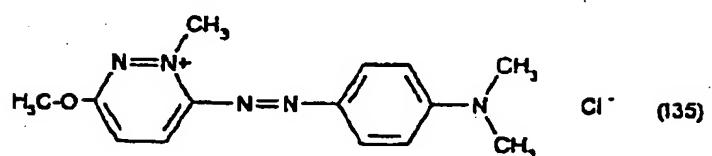
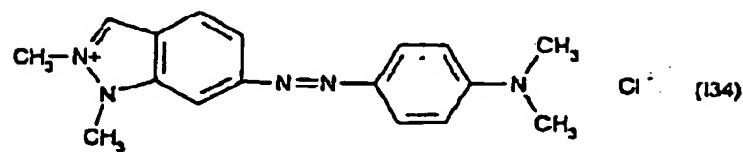
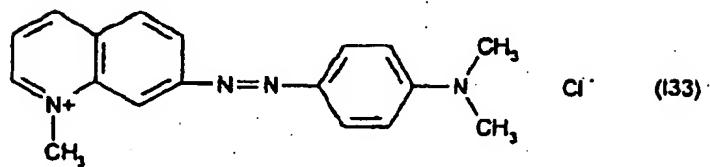
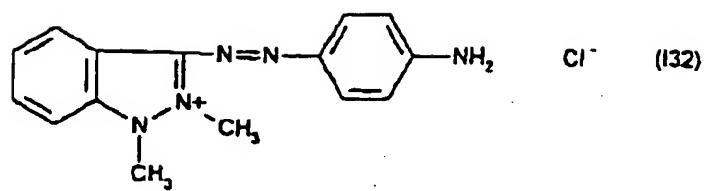
$\text{Cl}^-$  (I29)

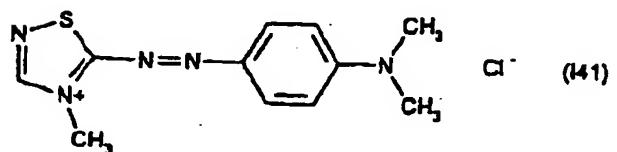
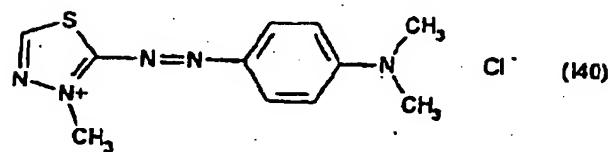
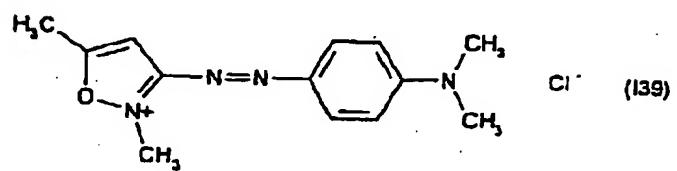
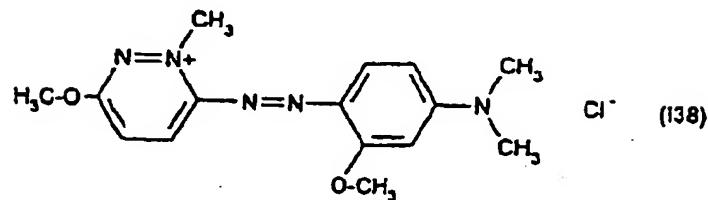
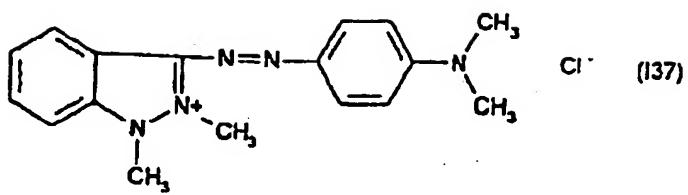


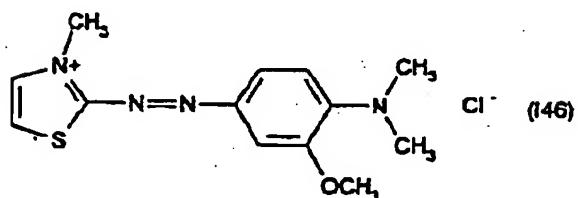
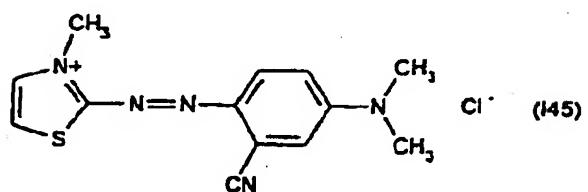
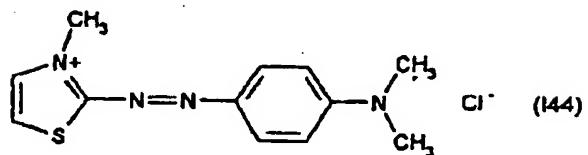
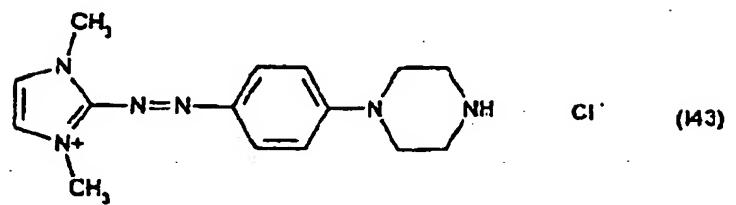
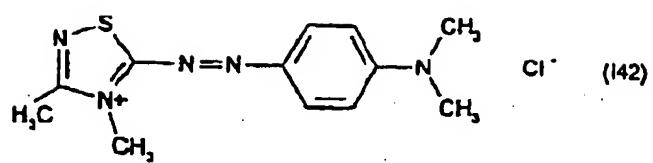
$\text{Cl}^-$  (I30)

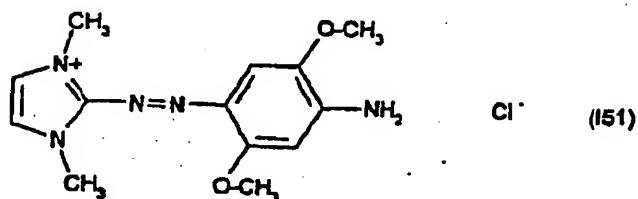
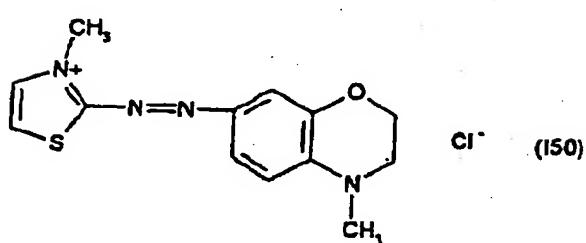
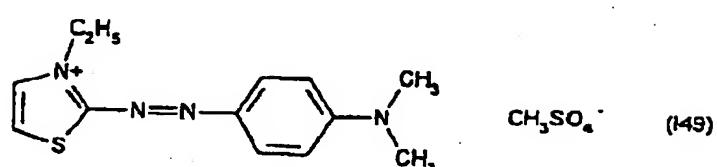
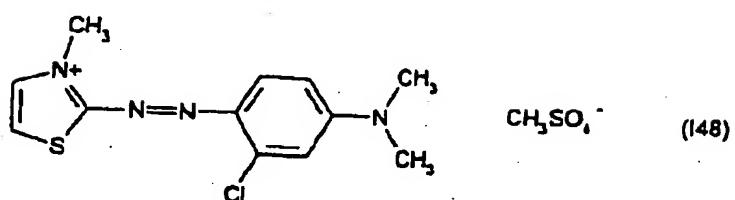
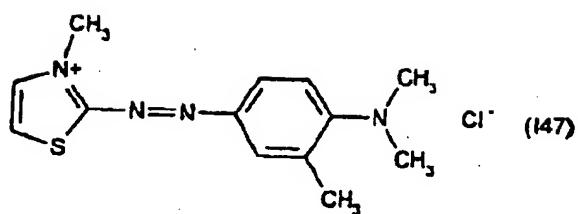


$\text{Cl}^-$  (I31)

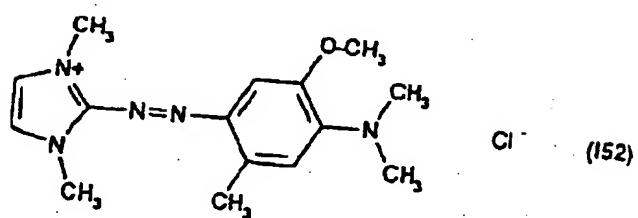






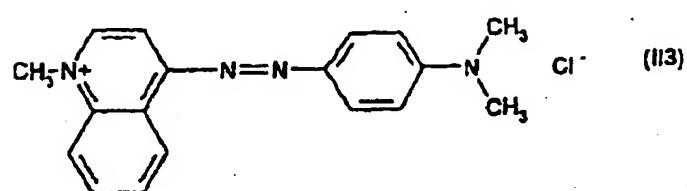
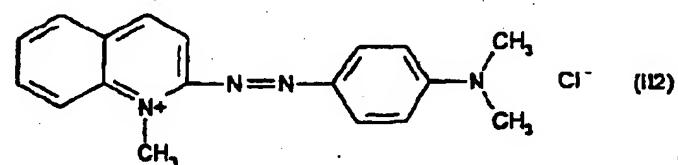
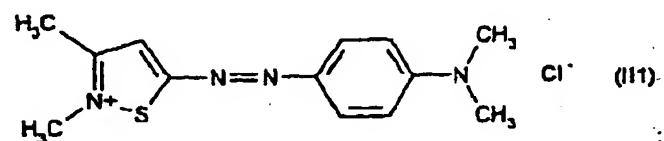


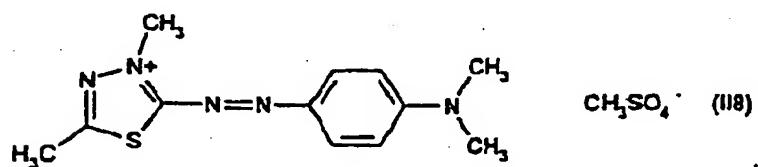
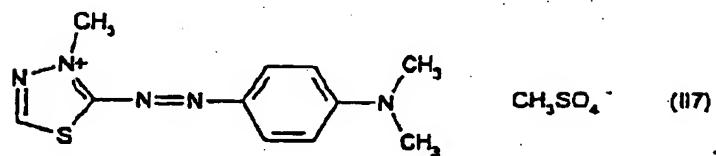
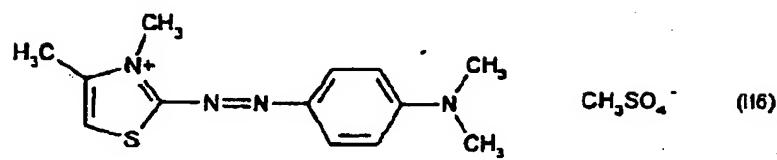
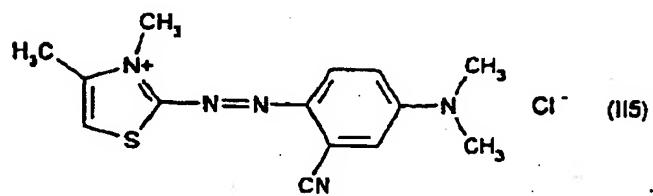
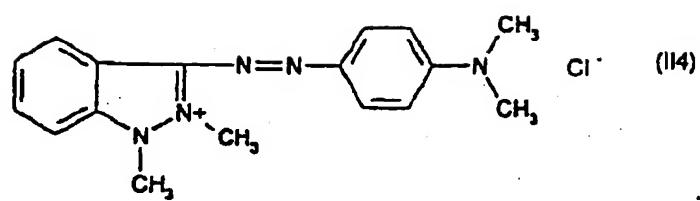
および

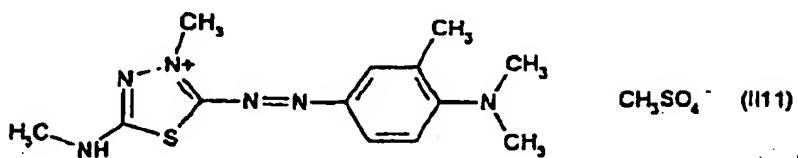
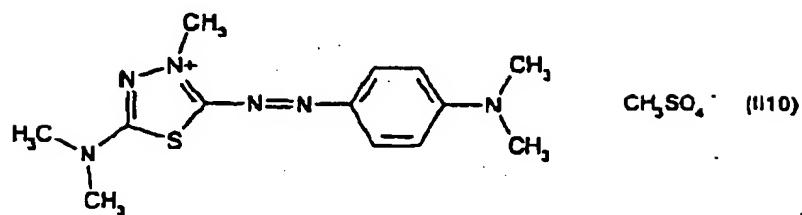
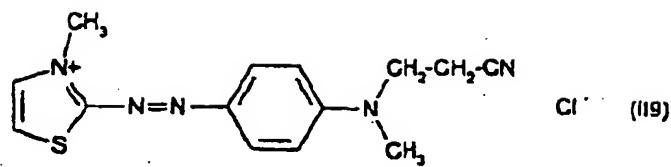


上記構造 (I1) から (I52) までの化合物のうち、特に好ましいのは、  
(I1) 、 (I2) 、 (I14) および (I31) である。

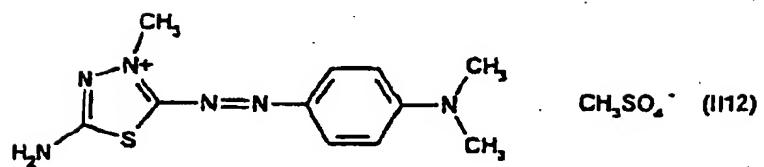
本発明の使用時調製の染色組成物に使用可能な式 (II) のカチオン直接染料としては、特に、以下の構造 (II 1) から (II 12) に相当する化合物が挙げられる。



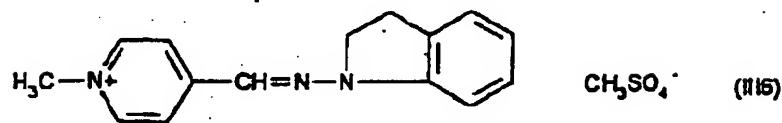
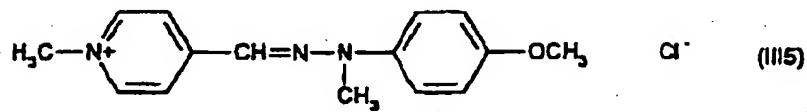
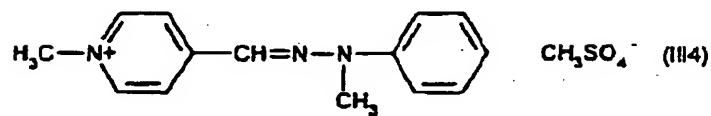
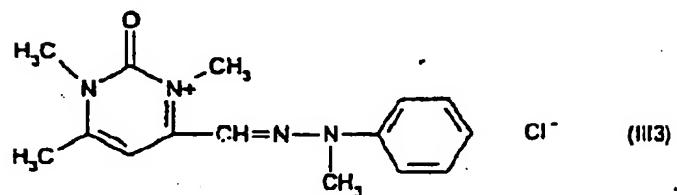
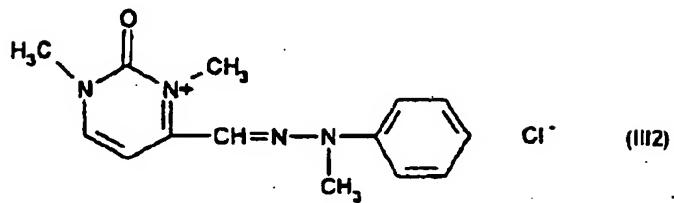
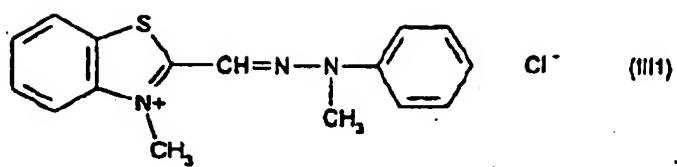


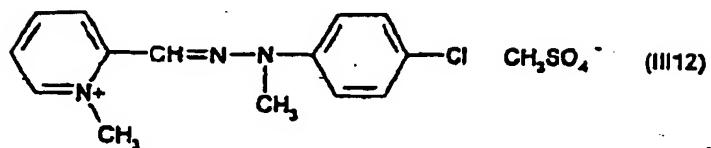
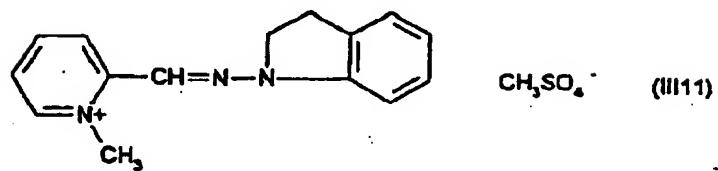
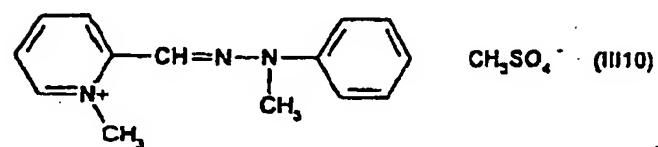
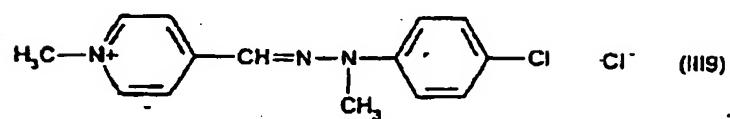
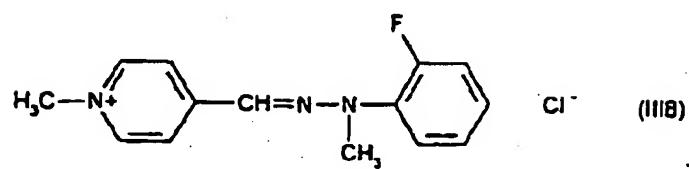
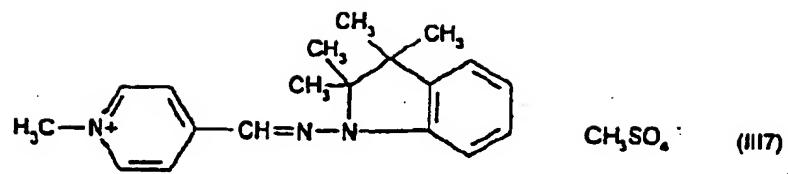


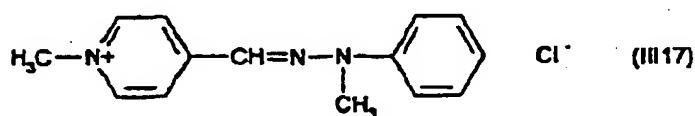
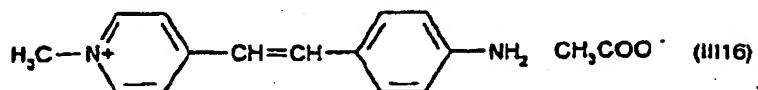
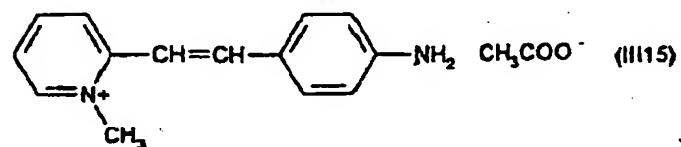
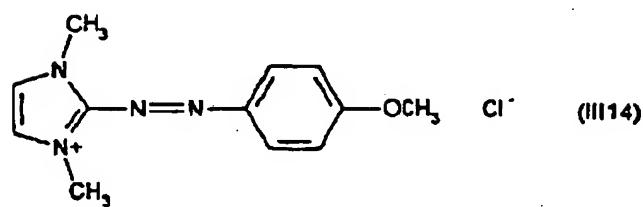
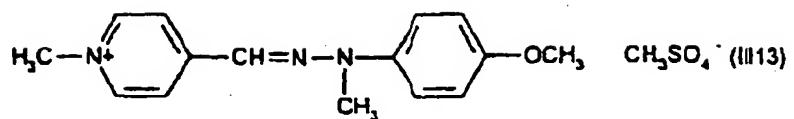
及び



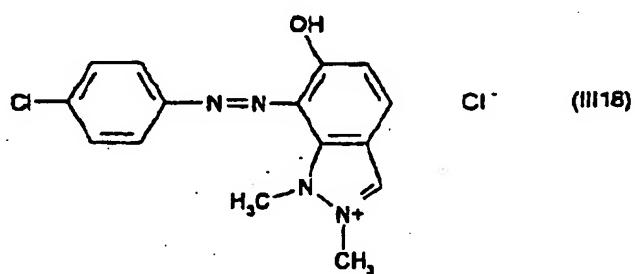
本発明の使用時調製の染色組成物に使用可能な式(III)のカチオン直接染料としては、特に、以下の構造(III11)から(III18)に相当する化合物が挙げられる。





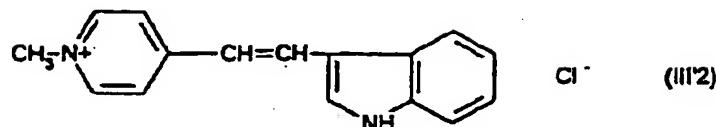
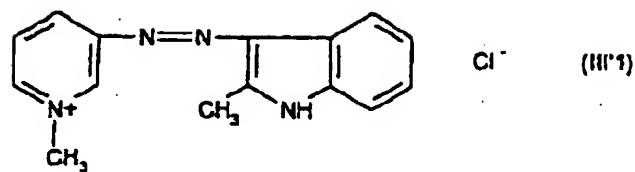


および

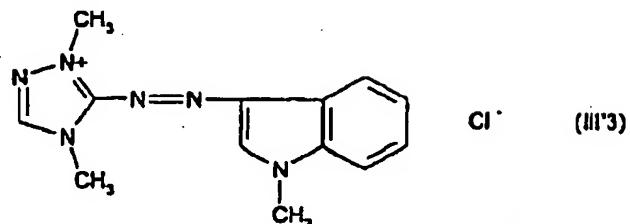


上記構造 (III 1) から (III 18) までの特別な化合物のうち、特に好ましいのは、(III 4)、(III 5)、および (III 13) である。

本発明の使用時調製の染色組成物に使用可能な式 (III') のカチオン直接染料としては、特に、以下の構造 (III' 1) から (III' 3) に相当する化合物が挙げられる。

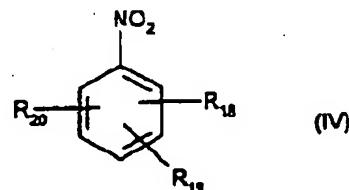


## および



本発明により使用されるカチオン直接染料は好ましくは、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.001重量%ないし10重量%、さらに好ましくは約0.05重量%ないし5重量%存在する。

本発明による使用時調製の染色組成物に使用可能なニトロベンゼン直接染料は、好ましくは以下の式(IV)の化合物から選択される：



(式中、

—  $R_{18}$ は、アミノ基;  $C_1-C_4$ アルキル、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル、 $C_1-C_4$ アミノアルキル、モノ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ( $C_1-C_4$ )アルキル、ジ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ( $C_1-C_4$ )アルキル、またはウレイド( $C_1-C_4$ )アルキルまたはアリール基、1以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミノまたはジ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ基でアリール環が置換されたアリール基で、モノまたはジ置換されたアミノ基を示し、

—  $R_{19}$ は、水素原子；アミノ基；ヒドロキシル基； $C_1-C_4$ アルキル基； $C_1-C_4$ アルコキシ基； $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル基； $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル基； $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルコキシ基； $C_2-C_4$ ポリヒドロキアルコキシ基； $C_1-C_4$ アミノアルコキシ基； $C_1-C_4$ アルキル、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル、 $C_1-C_4$ アミノアルキル、モノ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ $(C_1-C_4)$ アルキル、ジ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ $(C_1-C_4)$ アルキル、またはウレイド $(C_1-C_4)$ アルキルまたはアリール基、1以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミノまたはジ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ基でアリール環が置換されたアリール基で、モノまたはジ置換されたアミノ基を示し、

—  $R_{20}$ は、水素またはハロゲン原子、 $C_1-C_4$ アルキル基またはニトロ基を示す。)

上記式 (IV) のニトロベンゼン染料としては、特に、以下のものが挙げられる。

- 2-アミノ-4-メチル-5-N- $(\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 4-N- $(\beta$ -ウレイドエチル)アミノニトロベンゼン、
- 4- $(N$ -エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-1-N- $(\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 2-N- $(\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-5-メチルニトロベンゼン、
- 5-クロロ-3-N- $(エチル)$ アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン
- 5-アミノ-3-クロロ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、

- 2-N- $(\gamma$ -ヒドロキシプロピル)アミノ-5-N, N-ビス $(\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、
- 5-ヒドロキシ-2-N- $(\gamma$ -ヒドロキシプロピル)アミノニトロベンゼン、
- 1, 3-ビス $(\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-4-クロロ-6-ニトロ

ベンゼン、

- 2, 4-ジアミノニトロベンゼン、
- 3, 4-ジアミノニトロベンゼン、
- 2, 5-ジアミノニトロベンゼン、
- 3-アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 4-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 5-アミノ-2-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 4-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 5-アミノ-2-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2, 5-N, N' - ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-N- (メチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-5- (N-メチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2, 5-N, N' - ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン

ン、

- 3-メトキシ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン
- 2-N- (メチル) アミノ-4- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベン

ゼン、

- 2-アミノ-3-メチルニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-4-クロロ-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-4-メチル-5-N- (メチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-メトキシニトロベンゼン
- 2-アミノ-5- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 3-アミノ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 3- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-4- $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピルオキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5- $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピルオキシニトロベンゼン、
- 2-ヒドロキシ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-4-メチル-5-アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-4-イソプロピル-5-N- (メチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- (メチル) アミノ-5- (N-メチル-N- $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシ

プロピル) -アミノニトロベンゼン、  
- 3-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-アミノ-4-メチル-5-ヒドロキシニトロベンゼン、  
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-4-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-アミノ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-メトキシニトロベンゼン、  
- 2-N- (メチル) アミノ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4-N, N- (ジメチル) アミノニトロベンゼン、  
- 3-アミノ-4-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) -アミノニトロベンゼン、  
- 3- $\beta$ -アミノエチルオキシ-4-アミノニトロベンゼン、  
- 2-N- (メチル) アミノ-5- (N- $\delta$ -アミノ-n-ブチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-N- ( $\gamma$ -アミノ-n-プロピル) アミノ-5-N, N- (ジメチル) アミノニトロベンゼン、  
- 3-メトキシ-4-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-アミノニトロベンゼン、  
- 2-アミノ-4-クロロ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、  
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4-メトキシニトロベンゼン、

- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
- 3- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ-4-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-アミノ-5-アミノエチルオキシニトロベンゼン、
- 3-ヒドロキシ-4-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-5- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -アミノエチル) アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2- { [2-ヒドロキシ-3-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-6-ニトロ] ベンジルオキシ } エチルアミン、および
- 2- { [2-ヒドロキシ-3-N- ( $\beta$ -ヒドロキシプロピル) アミノ-6-ニトロ] ベンジルオキシ } エチルアミン。

上記式 (IV) のニトロベンゼン染料のうち、最も好ましいものは、以下のものである。

- 2-アミノ-4-メチル-5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 4-N- ( $\beta$ -ウレイドエチル) アミノニトロベンゼン、
- 4- (N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-1-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-5-メチルニトロベンゼン、
- 5-クロロ-3-N- (エチル) アミノ-4-ヒドロキシニトロベンゼン
- 5-アミノ-3-クロロ-4-ヒドロキシニトロベンゼン、
- 2-N- ( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル) アミノ-5-N, N-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) -アミノニトロベンゼン、

— 5-ヒドロキシ-2-N-( $\gamma$ -ヒドロキシプロピル)アミノニトロベン

ゼン、

— 1, 3-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-4-クロロ-6-ニトロベンゼン、

— 3, 4-ジアミノニトロベンゼン、

— 2-アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン、

— 2-アミノ-3-ヒドロキシニトロベンゼン、

— 2-アミノ-5-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、

— 2-アミノ-5-N, N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、

— 2-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-5-N, N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼン、

— 2-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン、

— 2-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-5-アミノニトロベンゼン、

— 2-N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノ-4-メトキシニトロベンゼン、および

— 2-N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノ-5- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン。

ニトロベンゼン染料は好ましくは、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.0005重量%ないし1.5重量%、さらに好ましくは約0.005重量%ないし1.0重量%存在する。

本発明による使用時調製の染色組成物は、1以上の酸化ベースおよび/または1以上のカプラーをまた含有可能である。これらの酸化ベースは、特に、パラーフェニレンジアミン、パラーアミノフェノール、オルトーフェニレンジアミン、およびヘテロ環ベース、たとえば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラゾール誘導体、およびピラゾロピリミジン誘導体から選択可能である。カプラーは特に、メターフェニレンジアミン、メターアミノフェノール、メタージフェ

ノール、ヘテロ環カプラー、たとえば、インドール誘導体、インドリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズモルホリン誘導体、セサモール誘導体、ピリジン、

ピリミジン、およびピラゾール誘導体、およびこれらの酸との付加塩から選択可能である。

これらが存在する場合には、酸化ベースが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.0005重量%ないし12重量%、好ましくは約0.005重量%ないし8重量%存在する。

これらが存在する場合には、カプラーが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.0001重量%ないし10重量%、好ましくは約0.005重量%ないし5重量%存在する。

一般的には、本発明の染色組成物（酸化ベースおよびカプラー）中に用いられる酸との付加塩は、特に、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、酒石酸塩、乳酸塩および酢酸塩から選択される。

1以上の酸化ベースおよび/または1以上のカプラーが使用される場合には、使用時調製の染色組成物はまた、少なくとも1つの酸化剤、たとえば過酸化水素、過酸化尿素、臭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸塩および過硫酸塩のごとき過酸塩、およびペルオキシダーゼおよび2電子オキシドレダクターゼのごとき酵素から選択される酸化剤を含む可能である。

本発明による使用時調製の染色組成物における酸化剤として使用可能な2電子オキシドレダクターゼとしては、特に、ピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、ラクタートオキシダーゼ、ビルバートオキシダーゼ、およびウリカーゼが挙げられる。

本発明によれば、動物、微生物学的、またはバイオロジカル起源のウリカーゼが特に好ましい。

たとえば、特に、いのししの肝臓から抽出したウリカーゼ、*Anthrobacter globiformis*から抽出したウリカーゼ、*Aspergillus flavus*から抽出したウリカーゼが挙げられる。

2電子オキシドレダクターゼは、純粹な結晶形態で、または、前記2電子オキシドレダクターゼに対して不活性な希釈剤に希釈した形態で、使用可能である。

2電子オキシドレダクターゼが使用される場合には、使用時調製の染色組

成物の全重量に対して、約0.01重量%ないし20重量%、好ましくは約0.1重量%ないし5重量%存在する。

本発明によれば、2電子オキシドレダクターゼタイプの酵素が使用される場合には、使用時調製の染色組成物はまた、1以上の、前記酵素のドナーを含有可能である。

本発明によれば、"ドナー"とは、前記2電子オキシドレダクターゼのファンクションに含有される種々の基質のことを称する。

使用されるドナー（または基質）の性質は、使用された2電子オキシドレダクターゼの性質のファンクションによって種々である。たとえば、D-グルコース、L-ソルボース、およびD-キシロースがピラノースオキシダーゼのドナーとして挙げられる。D-グルコースはグルコースオキシダーゼのドナーとして挙げられる。グリセロールおよびジヒドロキシアセトンは、グリセロールオキシダーゼのドナーとして挙げられる。乳酸およびその塩は、ラクタートオキシダーゼのドナーとして挙げられる。ピルビン酸およびその塩は、ピルバートオキシダーゼのドナーとして挙げられる。最後に、尿酸およびその塩は、ウリカーゼのドナーとして挙げられる。

これらが使用される場合、ドナー（または基質）は好ましくは、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.01重量%ないし20重量%、好ましくは約0.1重量%ないし5重量%存在する。

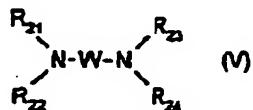
本発明による使用時調製の染色組成物用の染色に適した媒体（またはサポート）は、一般的には、水、または、水溶性が十分ではない化合物を溶解するための少なくとも1つの有機溶媒と水との混合物からなる。有機溶媒としては、たとえば、エタノールおよびイソプロパノールなどの炭素数が1から4のアルカノール；ならびにベンジルアルコールまたはフェノキシエタノールのごとき芳香族

アルコール、同様の物質およびこれらの混合物を挙げることができる。

本発明の使用時調製の染色組成物のpHは、一般に、約5および11の間、好ましくは約6.5および10の間である。pHは、ケラチン繊維を染色するのに通常使用される酸性化剤または塩基性化剤を用いて、所望の値に調製することが可能である。

酸性化剤としては、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、酢酸、酒石酸、クエン酸または乳酸のごときカルボン酸、スルホン酸のような無機または有機酸が挙げられる。

塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性炭酸塩、モノマーおよびトリエタノールアミンのごときアルカノールアミン、2-メチル-2-アミノ-1-ブロパノールおよびその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび以下の式(V)：



[式中、Wが任意にヒドロキシル基またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基で置換されてもよいプロピレン残基であり；同一または異なるてもよいR<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>およびR<sub>24</sub>は水素原子またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基を表す]

の化合物が挙げられる。

本発明による使用時調製の染色組成物はまた、たとえば抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、フラグランス、緩衝剤、分散剤、フィルム形成剤、防腐剤および乳化剤等の、毛髪を染色するために組成物中に慣用的に使用される種々のアジュバントを含有させることができる。

言うまでもないが、当業者ならば、本発明の使用時調製の染色組成物に固有の有利な特性が、予想される添加剤によって悪影響を受けないように、あるいは実質的に受けないように、これら任意の追加化合物を選択するのに注意を払うであろう。

本発明の使用時調製の染色組成物は、加圧されてもよい、液体、クリームまたはゲルの形態、あるいはケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適したいずれの他の形態のごとき種々の形態であってもよい。

本発明の使用時調製の染色組成物が少なくとも1つの酸化ベースおよび/または少なくとも1つのカブラーおよび少なくとも1つの酸化剤を含有する場合

酸化染料の早まった酸化を避けるために、気体酸素に触れないようにしなければならない。

また、本発明の主題はまた、前記定義の使用時調製の染色組成物を用いる、ケラチン繊維、特に毛髪のごときヒトのケラチン繊維の染色方法である。

本発明の方法によると、前記定義の少なくとも1種の使用時調製の染色組成物を、所望の着色を生じるのに十分な時間、繊維に適用し、その後、該繊維を洗い流し、任意にシャンプーで洗浄して、再度、洗い流して、乾燥する。

ケラチン繊維への着色を生じさせるのに必要な時間は、一般的には、3から60分間、より正確には、5から40分間である。

本発明の1つの特別な実施態様によると、少なくとも1つの酸化ベースおよび/または少なくとも1つのカブラーを含有する本発明による染色組成物の場合、該方法は、一方で、少なくとも1つの、上記定義したカチオン直接染料と、少なくとも1つのニトロベンゼン直接染料と、少なくとも1つの酸化ベース、および/または少なくとも1つのカブラーを、染色に適した媒体中に含有する組成物(A)と、他方で、少なくとも1つの酸化剤を、染色に適した媒体中に含有する組成物(B)とを、別々に保存し、次いで、これらを共に、使用時に、ケラチン繊維に混合物を適用する前に、混合することからなる、前段階工程を含む。

本発明の他の主題は、第1の区画が上記で定義した組成物(A)を含有し、および第2区画が上記で定義した組成物(B)を含有する多区画染色デバイスまたは「キット」である。これらの装置は、所望の混合物を髪に適用するための手段、たとえば、本出願人による仏国特許2586913に記載された装置が装備されていてもよい。

以下の実施例は本発明を説明するが、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例

染色実施例 1 および 2

以下の使用時調製の染色組成物を調製した（グラム単位）：

組成物	1	2
2-アミノ-5-ヒドロキシニトロベンゼン (ニトロベンゼン直接染料)	0.35	-
2-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ -5-アミノニトロベンゼン (ニトロベンゼン直接染料)	-	0.25
構造 (I4) のオレンジ色のカチオン直接染料	0.065	-
構造 (I1) の赤色カチオン直接染料	-	0.04
共通染色サポート (*)	(*)	(*)
脱イオン水	合計	100g

(\*) 共通染色サポート：

- エタノール 20.0g
- Rhodia Chemie社から、"Igepal NR 9 OR" の商品名で販売されている、9モルのエチレンオキシドでオキシエチレン化したノニルフェノール 8.0g
- 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

全体として  $pH = 7.5$  となる量  
上記使用時調製の染色組成物の各々を、90%の白髪を含有する天然の灰

色毛髪の束に30分間適用した。次いで、毛髪の束をすすぎ、標準的なシャンプーで洗浄し、次いで乾燥した。

髪は以下の表に示す色合いに染まった。

実施例	得られた色合い
1	銅色
2	赤マホガニー色

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/02145A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 025 301 A (G.LANG) 24 May 1977  see claims 1,2,12,13 see column 2, line 35-38 see example 9 ----	1,6,7, 13-18, 25-27
X	US 3 985 499 A (G.LANG, A.BUGAUT) 12 October 1976  see claims 1,6 see column 9-14 see example 45 ----	1-3,6-9, 11-13, 16,25-27

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 1998

Date of mailing of the international search report

10/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2000, Fax. 31 551 890 n.

Authorized officer

Peeters, J

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l. Patent Application No.  
PCT/FR 98/02145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4025301	A 24-05-1977	LU 71015 A		19-08-1976
		BE 833864 A		26-03-1976
		CA 1051876 A		03-04-1979
		CH 614120 A		15-11-1979
		DE 2543100 A		15-04-1976
		FR 2285851 A		23-04-1976
		GB 1497095 A		05-01-1978
US 3985499	A 12-10-1976	LU 70835 A		19-08-1976
		BE 784359 A		04-12-1972
		CA 1021324 A		22-11-1977
		CA 1020463 A		08-11-1977
		CH 560539 A		15-04-1975
		DE 2227214 A		14-12-1972
		FR 2140205 A		12-01-1973
		GB 1360562 A		17-07-1974
		LU 63287 A		22-01-1973
		US 3869454 A		04-03-1975
		US 4151162 A		24-04-1979
		LU 64565 A		16-07-1973
		BE 832887 A		01-03-1976
		CA 1051875 A		03-04-1979
		CH 581997 A		30-11-1976
		DE 2538363 A		13-05-1976
		FR 2282860 A		26-03-1976
		GB 1491930 A		16-11-1977

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(81) 指定国      EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ  
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K  
E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), UA(AM  
, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)  
, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D  
K, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR  
, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP,  
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, L  
V, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ  
, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, U  
S, UZ, VN, YU, ZW

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**